

(19)



(11)

EP 2 038 370 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.04.2012 Patentblatt 2012/17

(51) Int Cl.:
C09K 11/06^(2006.01) H05B 33/14^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07764736.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/005413

(22) Anmeldetag: **20.06.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/006449 (17.01.2008 Gazette 2008/03)

(54) NEUE MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

NOVEL MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

NOUVEAUX MATÉRIAUX DESTINÉS À DES DISPOSITIFS ÉLECTROLUMINESCENTS ORGANIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-2004/020372 WO-A-2007/061218 JP-A- 11 162 642

(30) Priorität: **11.07.2006 DE 102006031990**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.03.2009 Patentblatt 2009/13

(73) Patentinhaber: **Merck Patent GmbH 64293 Darmstadt (DE)**

(72) Erfinder:
• **BUESING, Arne 65929 Frankfurt am Main (DE)**
• **STOESSEL, Philipp 60487 Frankfurt am Main (DE)**
• **HEIL, Holger 64295 Darmstadt (DE)**

- **T. HADIZAD, J. ZHANG, Z. WANG, T. GORJANC, C PY: "A general synthetic route to indenofluorene derivatives as new organic semiconductors" ORGANIC LETTERS, Bd. 7, Nr. 5, 2005, Seiten 795-797, XP002446382**
- **C. PY ET.AL.: "Hole mobility and electroluminescence properties of a dithiophene indenofluorene" J. VAC.SCI. TECHNOL. A, Bd. 24, Nr. 3, Mai 2006 (2006-05), Seiten 654-656, XP002446383**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 038 370 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft organische Halbleiter und deren Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen.

[0002] Organische Halbleiter werden für eine Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, 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. Allerdings zeigen diese Vorrichtungen noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. Die üblicherweise verwendeten Verbindungen weisen kein ausreichend tiefes LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) auf. Verbindungen mit niedrigerem LUMO werden für leichtere Elektroneninjektion und damit für eine Verringerung der Betriebsspannung benötigt.

2. Die Farbkoordinaten vieler blauer Emittierender sind noch nicht zufriedenstellend.

3. Die thermische Stabilität insbesondere blauer Dotanden ist nicht ausreichend.

4. Die Lebensdauer und die Effizienz blau emittierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen sollte für hochwertige Anwendungen noch weiter gesteigert werden.

[0003] Für fluoreszierende OLEDs werden gemäß dem Stand der Technik vor allem kondensierte Aromaten, insbesondere Anthracen- oder Pyrenenderivate, als Host-Materialien vor allem für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet, z. B. 9,10-Bis(2-naphthyl)anthracen (US 5935721). In WO 03/095445 und in CN 1362464 werden 9,10-Bis-(1-naphthyl)anthracen-Derivate für die Verwendung in OLEDs offenbart.

[0004] Weitere Anthracenderivate sind in WO 01/076323, in WO 01/021729, in WO 04/013073, in WO 04/018588, in WO 03/087023 oder in WO 04/018587 offenbart. Host-Materialien, basierend auf Arylsubstituierten Pyrenen und Chrysenen, werden in WO 04/016575 offenbart. Es ist für hochwertige Anwendungen notwendig, verbesserte Host-Materialien zur Verfügung zu haben.

[0005] Als Stand der Technik bei blau emittierenden Verbindungen kann die Verwendung von Arylvinylaminen genannt werden (z. B. WO 04/013073, WO 04/016575, WO 04/018587). Diese Verbindungen sind jedoch thermisch instabil und lassen sich nicht unzersetzt verdampfen, was einen hohen technischen Aufwand für die OLED-Herstellung erfordert und somit einen technischen Nachteil darstellt. Einen weiteren Nachteil stellt die Emissionsfarbe dieser Verbindungen dar: Während im Stand der Technik mit diesen Verbindungen tiefblaue Emission (CIE-y-Koordinaten im Bereich von 0.15-0.18) beschrieben wird, konnten diese Farbkoordinaten nicht in einfachen Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik reproduziert werden. Hier erhält man grünblaue Emission. Es ist nicht offensichtlich, wie mit diesen Verbindungen blaue Emission erzeugt werden kann. Es ist für hochwertige Anwendungen notwendig, verbesserte Emittierender besonders im Bezug auf Device- und Sublimationsstabilität zur Verfügung zu haben.

[0006] In T. Hadizad et al., Org. Lett. 2005, 795-797, wird die Synthese von bestimmten Indenofluorenderivaten und ihre Verwendung als Funktionsmaterialien in OLEDs offenbart.

[0007] In phosphoreszierenden OLEDs wird als Matrixmaterial häufig 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl (CBP) verwendet. Die Nachteile sind kurze Lebensdauern der mit ihnen hergestellten Devices und häufig hohe Betriebsspannungen, die zu geringen Leistungseffizienzen führen. Außerdem weist CBP eine nicht ausreichend hohe Glasübergangstemperatur auf. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass CBP für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen ungeeignet ist, was in einer schlechten Effizienz resultiert. Außerdem ist der Aufbau der Devices mit CBP komplex, da zusätzlich eine Lochblockierschicht und eine Elektronentransportschicht verwendet werden müssen. Verbesserte Triplett-Matrixmaterialien, basierend auf Ketoverbindungen, sind in WO 04/093207 beschrieben, jedoch ergeben auch diese noch nicht mit allen Triplett-emittierenden zufriedenstellende Resultate.

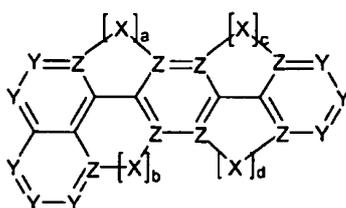
[0008] Als Elektronentransportverbindung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen wird meist AlQ₃ (Aluminium-trishydroxychinolinat) verwendet (US 4539507). Dieses lässt sich nicht rückstandsfrei aufdampfen, da es sich bei der Sublimationstemperatur teilweise zersetzt, was insbesondere für Produktionsanlagen ein großes Problem darstellt. Ein weiterer Nachteil ist die starke Hygroskopie von AlQ₃, ebenso wie die niedrige Elektronenbeweglichkeit, was zu höheren Spannungen und damit zu einer niedrigeren Leistungseffizienz führt. Um Kurzschlüsse im Display zu vermeiden, würde man gern die Schichtdicke erhöhen; dies ist mit AlQ₃ wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit und der daraus resultierenden Spannungserhöhung nicht möglich. Als ungünstig erweist sich weiterhin die Eigenfarbe von AlQ₃ (im Feststoff gelb), die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption und schwache Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar.

[0009] Es besteht also weiterhin Bedarf an verbesserten Materialien, insbesondere emittierenden Verbindungen, vor

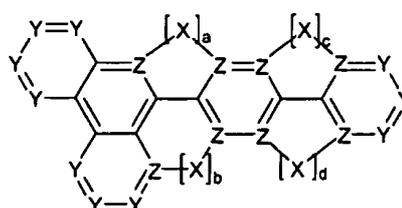
allem blau emittierenden Verbindungen, aber auch Host-Materialien für fluoreszierende und phosphoreszierende Emitter, Lochtransportmaterialien und Elektronentransportmaterialien, die thermisch stabil sind, die in organischen elektronischen Vorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen, die bei der Herstellung und beim Betrieb der Vorrichtung zu reproduzierbaren Ergebnissen führen und die synthetisch einfach zugänglich sind.

[0010] Überraschend wurde gefunden, dass Verbindungen, in denen eine Phenylengruppe mit einer Naphthyl-, Anthryl- oder Phenanthrenylgruppe und mit einer Phenylgruppe verknüpft ist und in denen noch zusätzlich jeweils mindestens eine Brücke zwischen der Phenylengruppe und der Phenylgruppe und zwischen der Phenylengruppe und der Naphthyl- bzw. Anthryl- bzw. Phenanthrenylgruppe existiert, und heterocyclische Derivate dieser Verbindungen sich sehr gut für die Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen. Diese Verbindungen weisen eine hohe thermische Stabilität auf. Mit diesen Materialien ist weiterhin eine Steigerung der Effizienz und der Lebensdauer der organischen elektronischen Vorrichtung im Vergleich zu Materialien gemäß dem Stand der Technik möglich. Weiterhin sind diese Materialien sehr gut für die Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen geeignet, da sie eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen. Diese Materialien und deren Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

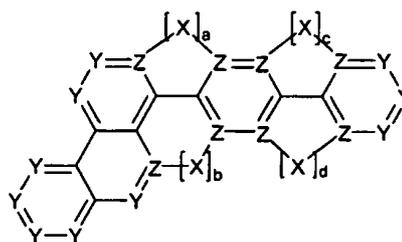
[0011] Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß den Formeln (1), (2), (4) und (5),



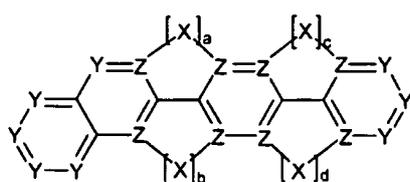
Formel (1)



Formel (2)



Formel (4)



Formel (5)

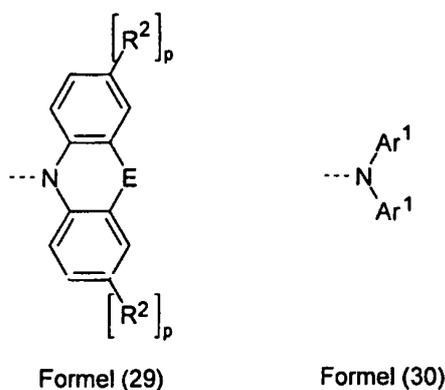
wobei für die Symbole und indizes gilt:

- Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹;
- Z ist gleich C, falls an die Gruppe Z eine Brücke X gebunden ist, und ist gleich Y, falls an die Gruppe Z keine Brücke X gebunden ist;
- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus C(R¹)₂, C=O, C=NR¹, O, S, S=O, SO₂ und N(R¹);
- R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Br, C(=O)Ar, P(=O)Ar₂, CR²=CR²Ar, eine geradkettige

EP 2 038 370 B1

Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²-, -C=C- oder -O- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 30 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 16 C-Atomen oder Heteroarylgruppe mit 2 bis 16 C-Atomen oder eine Spirobifluorengruppe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme,

und/oder mindestens ein Symbol R¹ steht für eine Gruppe N(Ar)₂ der Formel (29) oder (30),



wobei R² die in Anspruch 1 aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:

E steht für eine Einfachbindung, O, S, N(R²) oder C(R²)₂;

Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 15 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann;

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

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 R¹ substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar, welche an dasselbe Stickstoff- oder Phosphoratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R²), C(R²)₂, Si(R²)₂, C=O, C=NR², C=C(R²)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R²), P(R²) und P(=O)R², miteinander verknüpft sein;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R² auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

a, b, c, d ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass a + b = 1 und c + d = 1 ist, wobei a = 0 bzw. b = 0 bzw. c = 0 bzw. d = 0 jeweils bedeutet, dass die entsprechende Brücke X nicht vorhanden ist; die Brücke X steht dann nicht für eine Einfachbindung.

[0012] Bevorzugt weisen die Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (4) und (5) eine Glasübergangstemperatur T_G von größer als 70 °C auf, besonders bevorzugt größer als 100 °C, ganz besonders bevorzugt größer als 130 °C.

[0013] Unter benachbarten Resten R¹ bzw. R² im Sinne dieser Erfindung werden Reste verstanden, die entweder am selben Kohlenstoffatom bzw. am selben Heteroatom gebunden sind oder die an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind.

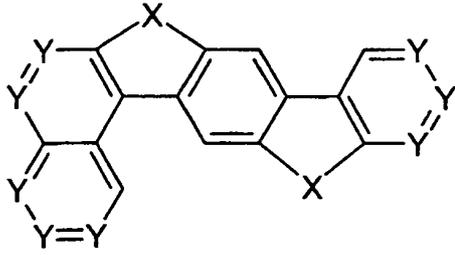
[0014] Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens 1 Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt 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.

[0015] Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 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, Triarylamine, 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.

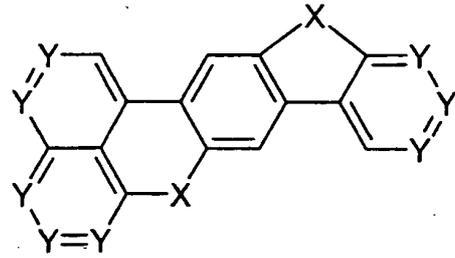
[0016] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl 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 - 40 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, Pyren, Chrysen, Perylon, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, 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.

[0017] Bevorzugte Ausführungsformen der Strukturen gemäß Formel (1), (2), (4) und (5) sind die folgenden Strukturen

5



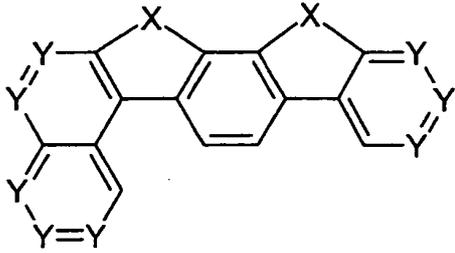
Formel (7)



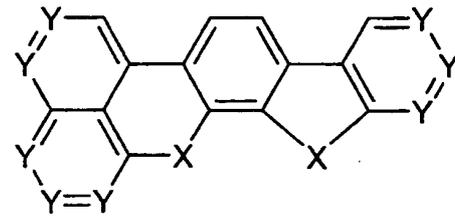
Formel (8)

10

15



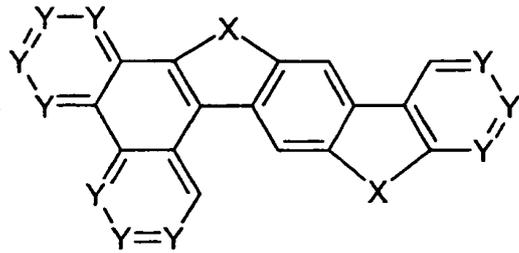
Formel (9)



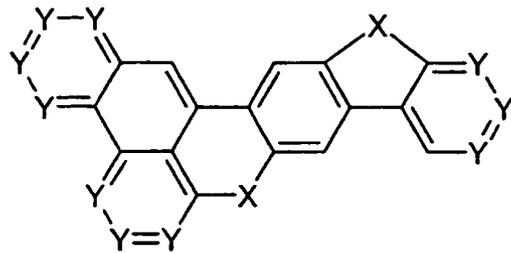
Formel (10)

20

25



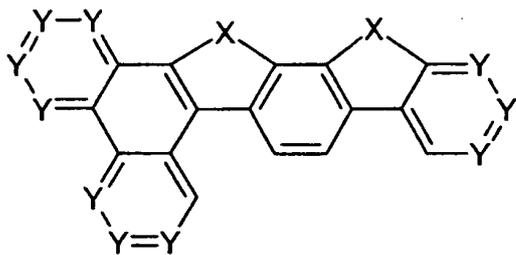
Formel (11)



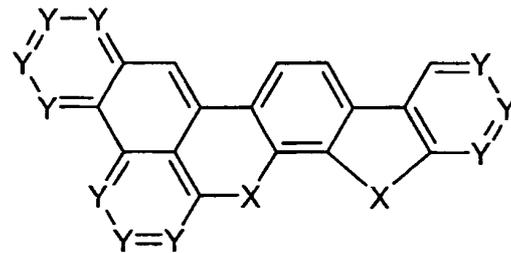
Formel (12)

30

35



Formel (13)



Formel (14)

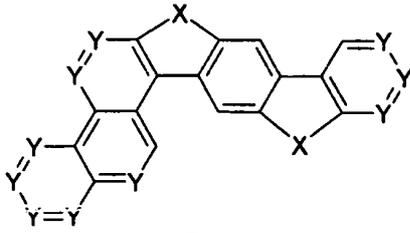
40

45

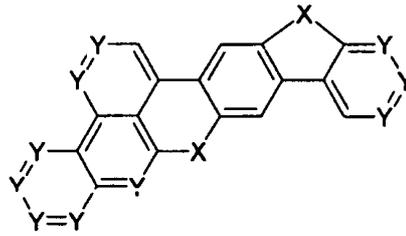
50

55

5

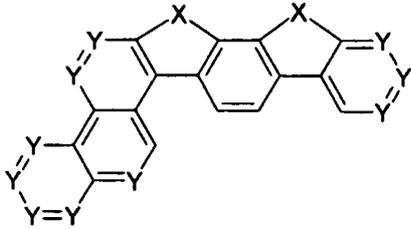


Formel (19)

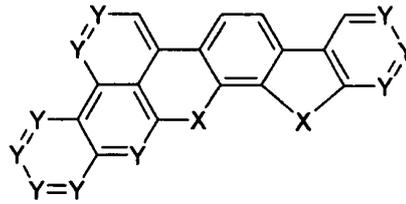


Formel (20)

10



Formel (21)

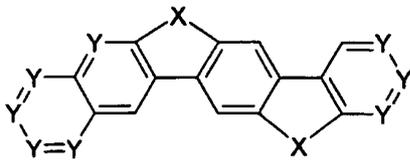


Formel (22)

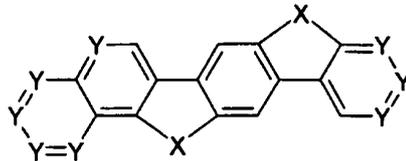
15

20

25



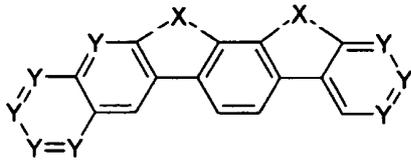
Formel (23)



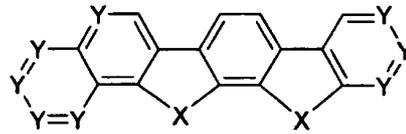
Formel (24)

30

35



Formel (25)



Formel (26)

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

40

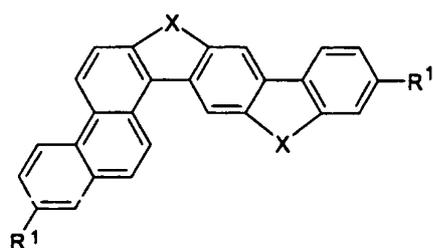
[0018] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Strukturen gemäß Formel (1), (2), (4) und (5) gewählt aus den folgenden Formeln

45

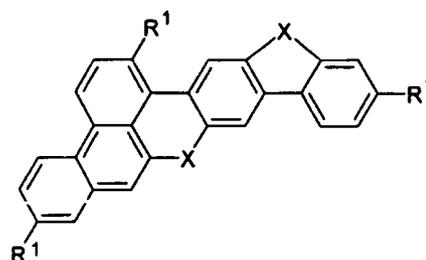
50

55

5

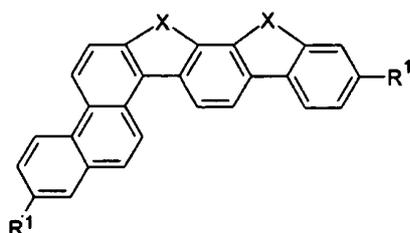


Formel (19a)

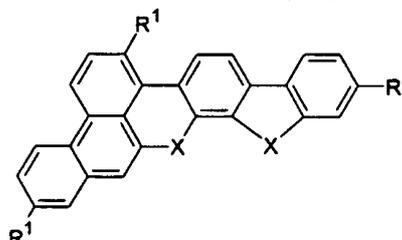


Formel (20a)

10



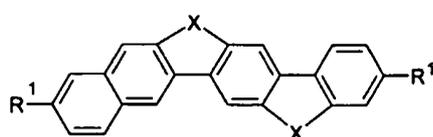
Formel (21a)



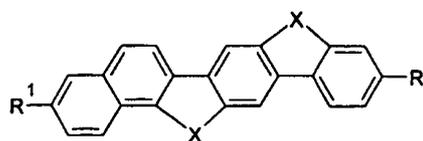
Formel (22a)

15

20



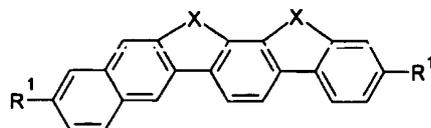
Formel (23a)



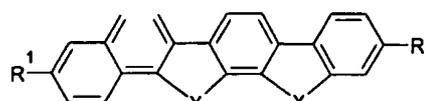
Formel (24a)

25

30



Formel (25a)



Formel (26a)

35

wobei die Symbole X und R^1 dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

[0019] Besonders bevorzugt ist in den Strukturen gemäß Formel (7a) bis (15a) und (19a) bis (26a) mindestens ein Rest R^1 ungleich Wasserstoff; besonders bevorzugt sind mindestens zwei Reste R^1 ungleich Wasserstoff. Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn die Reste R^1 verschieden sind. Wenn nur ein Rest R^1 vorhanden ist, ist es bevorzugt, wenn dieser an der kondensierten Arylgruppe des Systems gebunden ist. Er kann aber auch am nicht kondensierten Phenylring gebunden sein.

[0020] Besonders bevorzugte Reste R^1 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Gruppe NAr_2 , wie unten aufgeführt, oder H, F, Br, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, wobei ein oder mehrere H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, oder eine Triphenylamino-Gruppe, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen oder eine Spirobifluorengruppe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei dieser Systeme. Bei Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, sind auch lineare oder verzweigte Alkylketten mit bis zu 10 C-Atomen bevorzugt. Brom als Substituent ist vor allem für die Verwendung dieser Verbindung als Zwischenstufe zur Herstellung anderer erfindungsgemäßer Verbindungen bevorzugt.

[0021] Besonders bevorzugt steht Ar^1 gleich oder verschieden für Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-, 3- oder 4-Triphenylamin, 1- oder 2-Naphthyl-diphenylamin, welches jeweils über die Naphthyl- oder die Phenylgruppe gebunden sein kann, oder 1- oder 2-Dinaphthylphenylamin, welches jeweils über die Naphthyl- oder die Phenylgruppe gebunden sein kann. Diese Gruppen können jeweils durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder durch Fluor substituiert sein.

[0022] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß den obenstehenden Formeln, in denen die Symbole X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt sind aus $C(R^1)_2$ oder $N(R^1)$, insbesondere $C(R^1)_2$. Dabei sei hier nochmals explizit darauf hingewiesen, dass hier auch mehrere benachbarte Reste R^1 an der Gruppe X miteinander ein

aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden können. Wenn mehrere Reste R^1 an einer Gruppe $C(R^1)_2$ miteinander ein Ringsystem bilden, führt dies zu Spirostrukturen. Die Ausbildung derartiger Spirostrukturen durch Bildung von Ringsystemen zwischen zwei Gruppen R^1 an $C(R^1)_2$ ist eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung. Dies gilt insbesondere, wenn R^1 für eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe steht und die beiden Phenylgruppen zusammen mit dem C-Atom der Brücke ein Ringsystem bilden.

[0023] Bevorzugte Reste R^1 , die an die Brücken X gebunden sind, sind gleich oder verschieden und sind ausgewählt aus H, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder verzweigten Alkylgruppen mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C=C-$ oder $-O-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder Arylgruppen mit 6 bis 16 C-Atomen oder Heteroarylgruppen mit 2 bis 16 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme; dabei können zwei der Reste R^1 , die an dasselbe Brückenatom gebunden sind, auch miteinander ein Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R^1 , die an die Brücken X gebunden sind, sind gleich oder verschieden und sind ausgewählt aus Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder Arylgruppen mit 6 bis 14 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können, oder eine Kombination aus zwei dieser Systeme; dabei können zwei der Reste R^1 , die an dasselbe Brückenatom gebunden sind, auch miteinander ein Ringsystem bilden. Bei Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, sind auch lineare oder verzweigte Alkylketten mit bis zu 10 C-Atomen bevorzugt.

[0024] Weiterhin bevorzugt sind symmetrisch substituierte Verbindungen, also Verbindungen, in denen die Substituenten R^1 in den Formeln (7a) bis (14a) und (19a) bis (26a) gleich gewählt.

[0025] Beispiele für bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen.

5

10

15

20

25

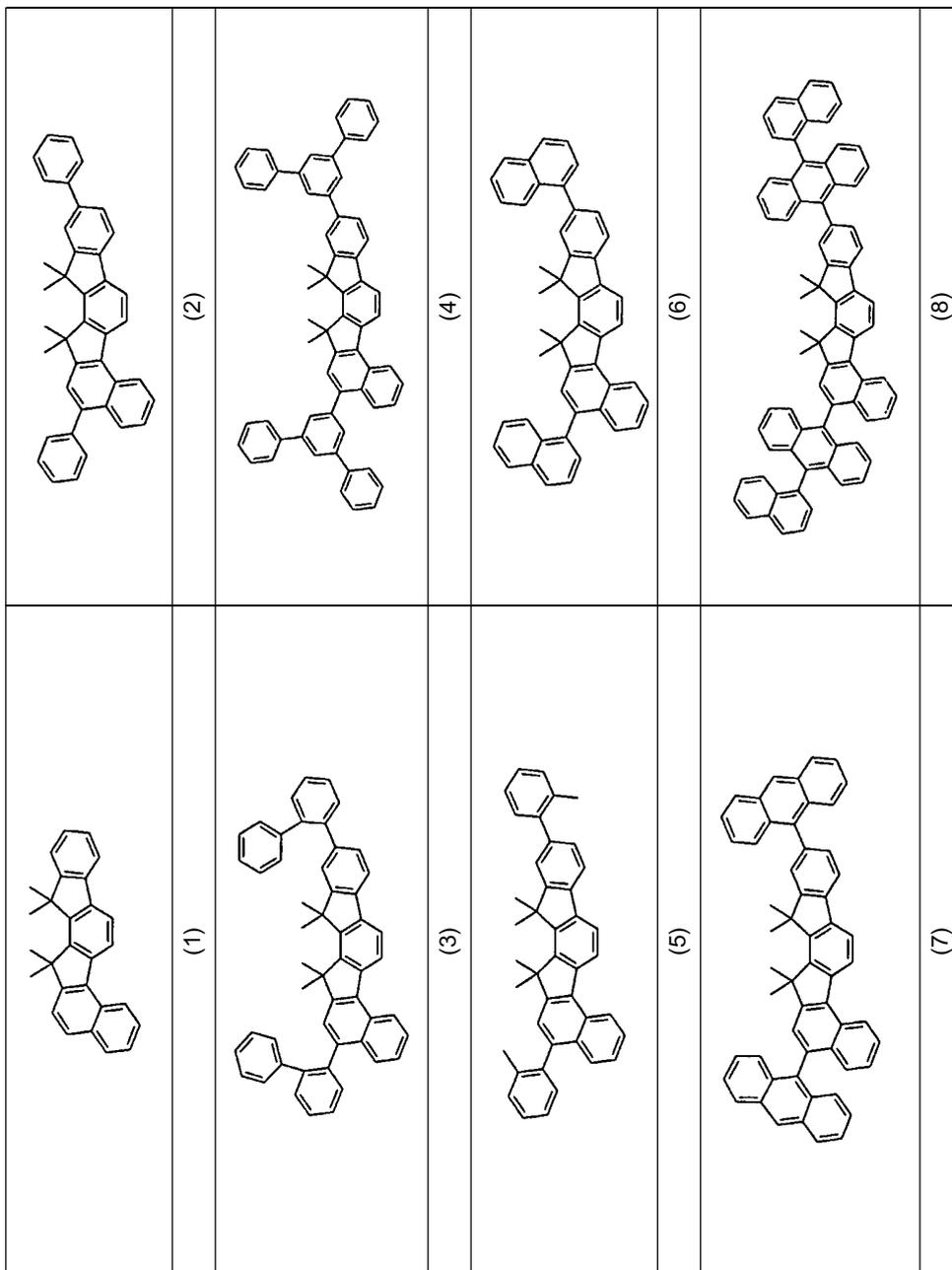
30

35

40

45

50



55

5

10

15

20

25

30

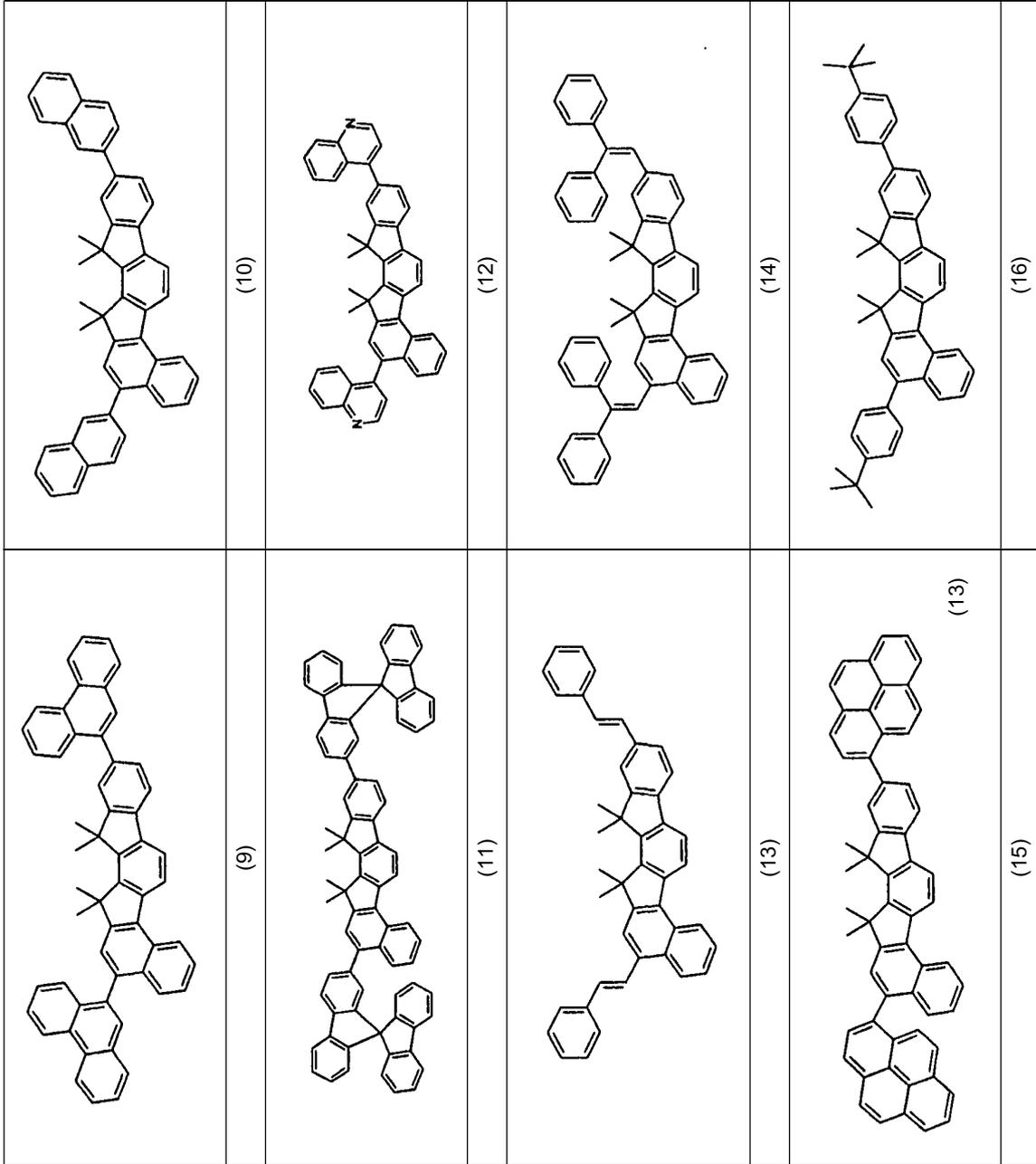
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

30

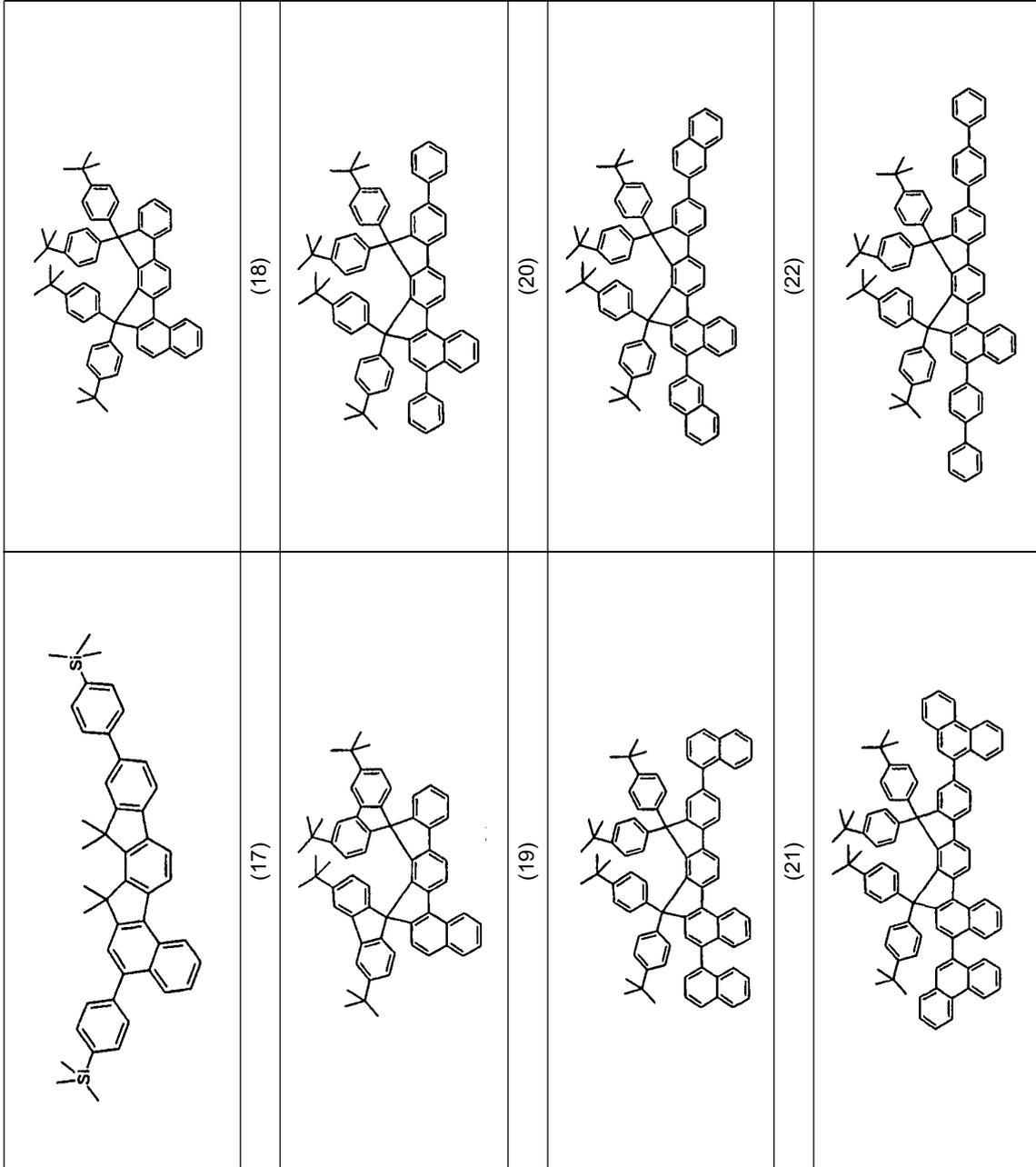
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

30

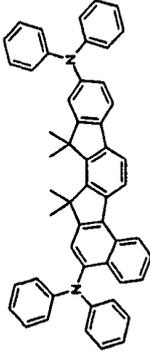
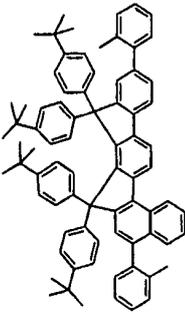
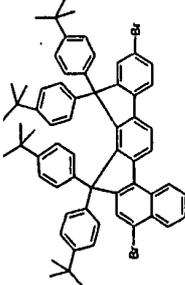
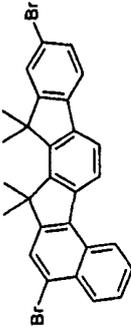
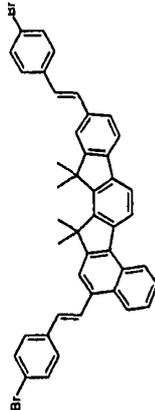
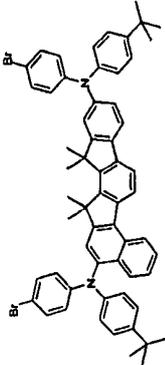
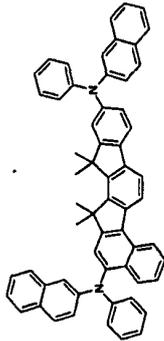
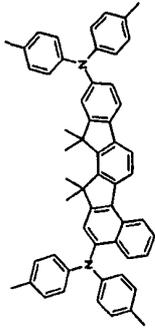
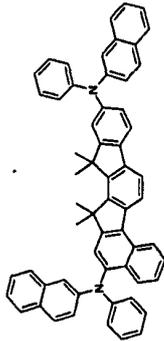
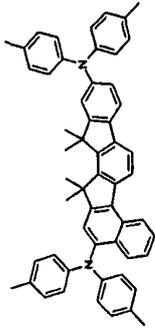
35

40

45

50

(fortgesetzt)

<p>(24)</p> 	<p>(23)</p> 
<p>(26)</p> 	<p>(25)</p> 
<p>(28)</p> 	<p>(27)</p> 
<p>(30)</p> 	<p>(29)</p> 
<p>(32)</p> 	<p>(31)</p> 

55

5

10

15

20

25

30

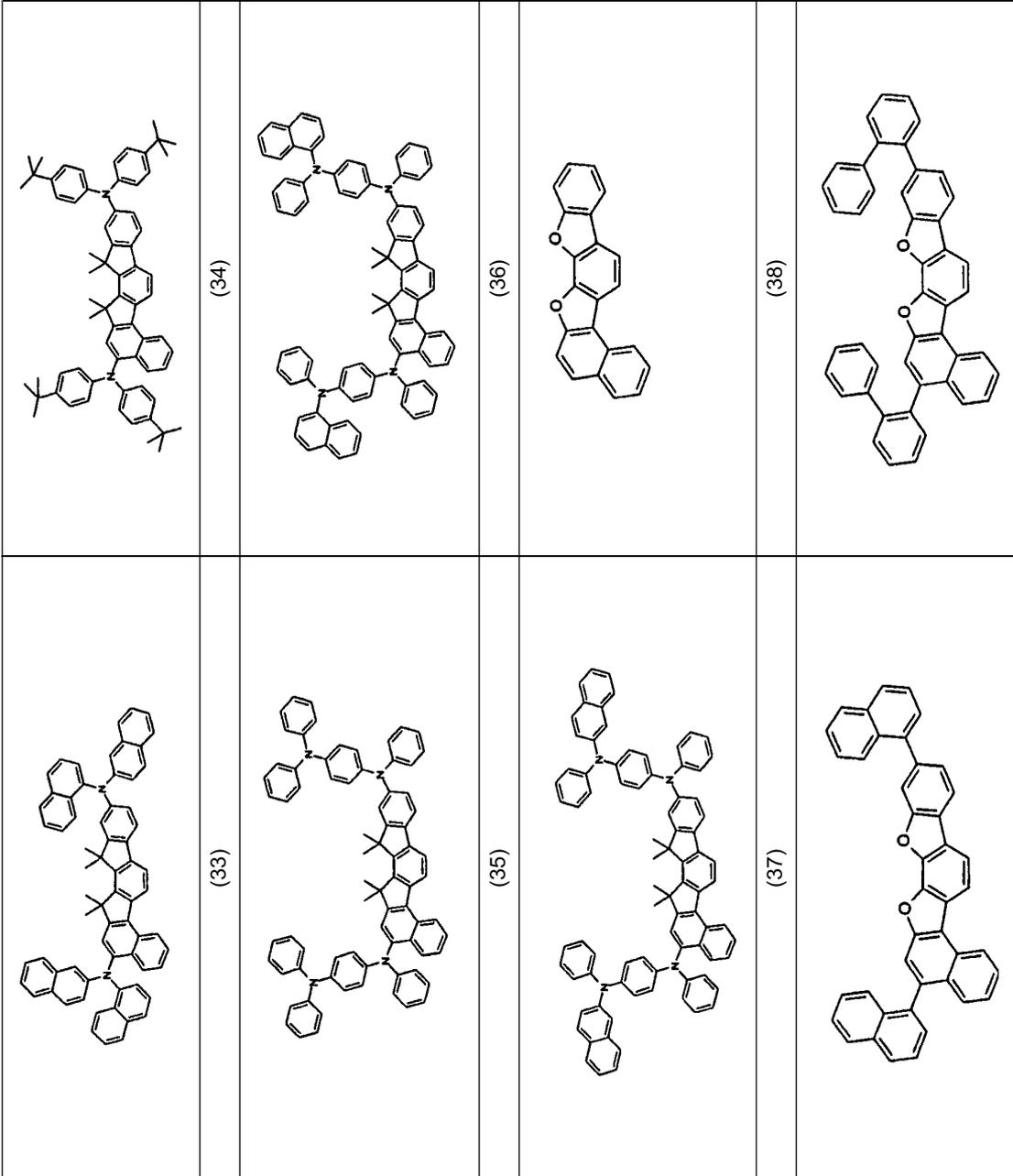
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

30

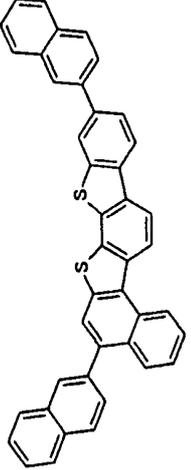
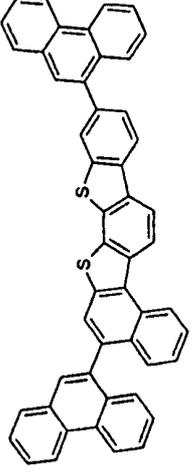
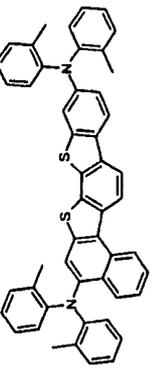
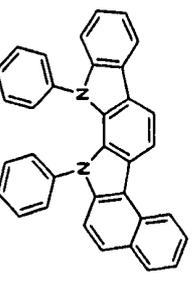
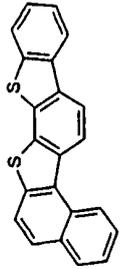
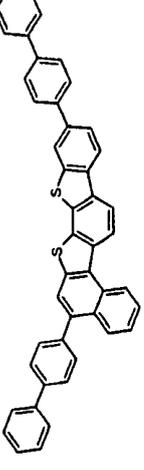
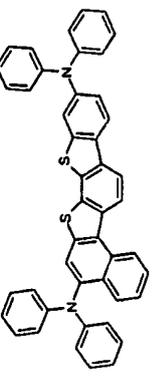
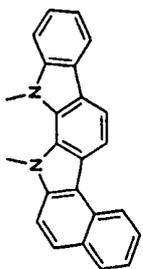
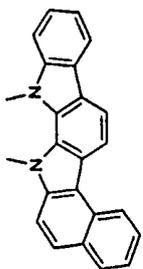
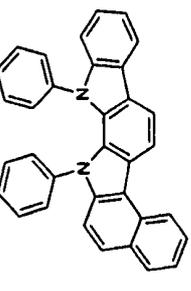
35

40

45

50

(fortgesetzt)

<p>(40)</p> 	<p>(42)</p> 	<p>(44)</p> 	<p>(46)</p> 
<p>(39)</p> 	<p>(41)</p> 	<p>(43)</p> 	<p>(45)</p> 
			<p>(47)</p> 
			<p>(48)</p> 

55

5

10

15

20

25

30

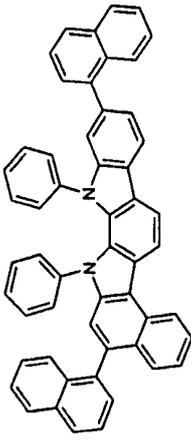
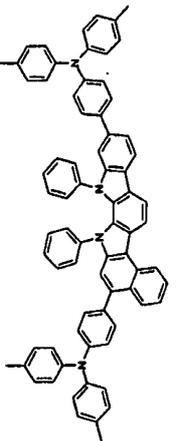
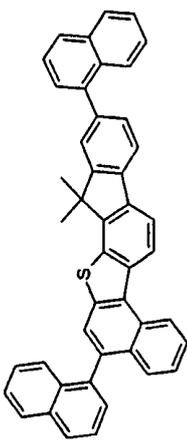
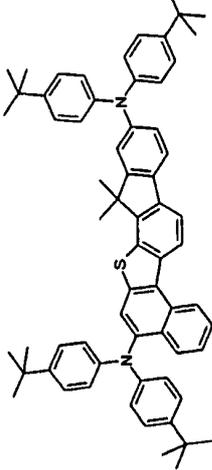
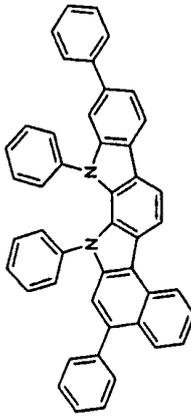
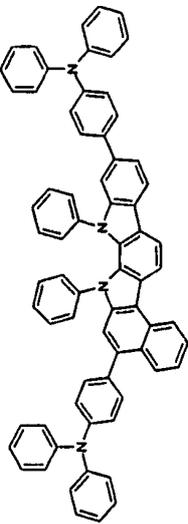
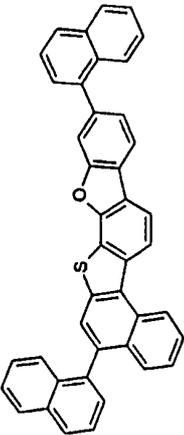
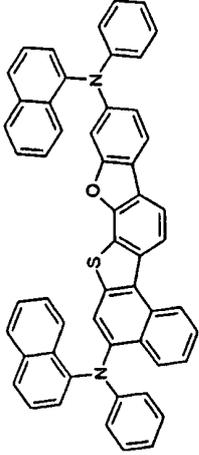
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(50)</p>		<p>(52)</p>			<p>(56)</p>
	<p>(49)</p>		<p>(51)</p>			<p>(55)</p>

55

5

10

15

20

25

30

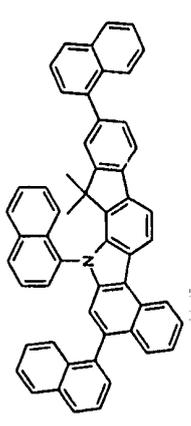
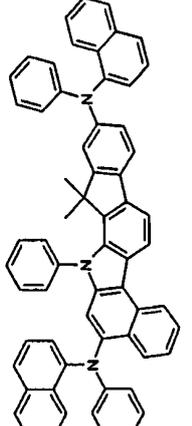
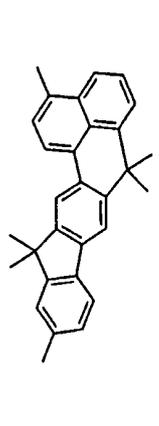
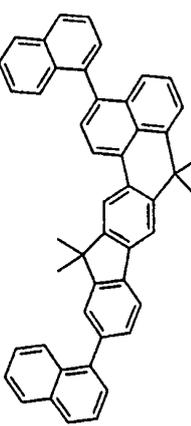
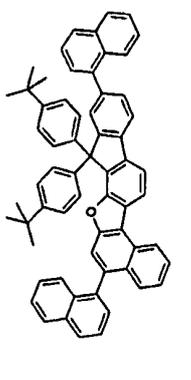
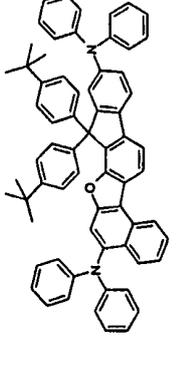
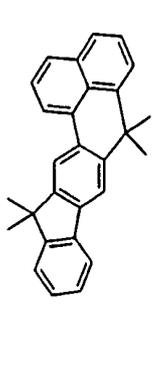
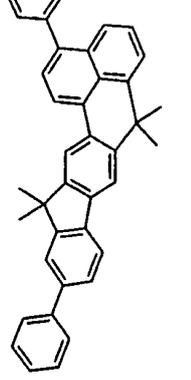
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(58)		(60)		(62)		(64)
	(57)		(59)		(61)		(63)

55

5

10

15

20

25

(fortgesetzt)

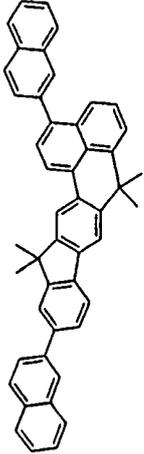
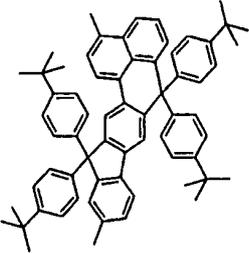
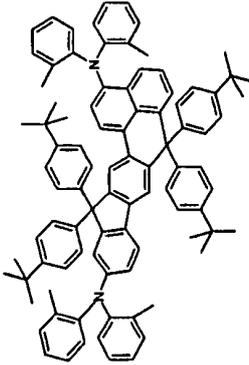
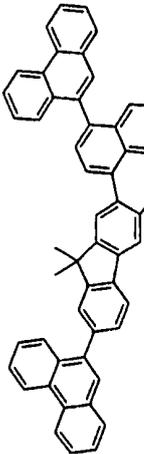
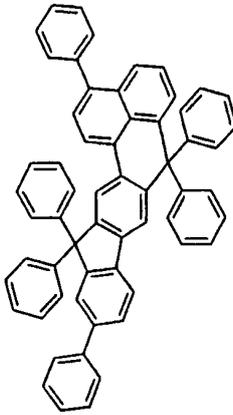
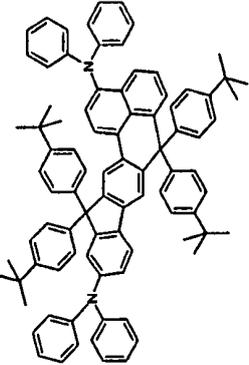
30

35

40

45

50

	(65)		(66)		(67)
	(68)		(69)		(70)

55

5

10

15

20

25

30

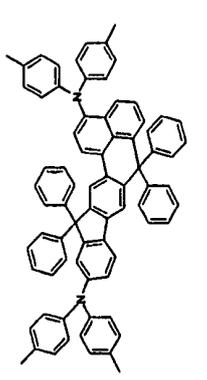
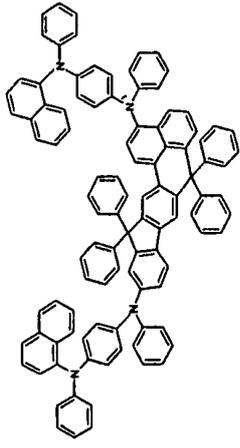
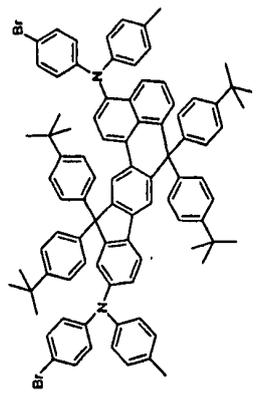
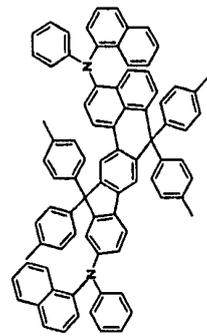
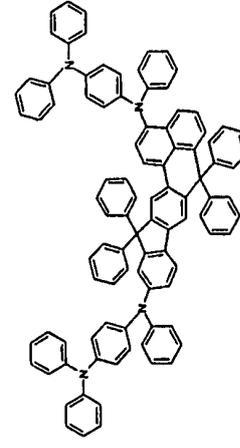
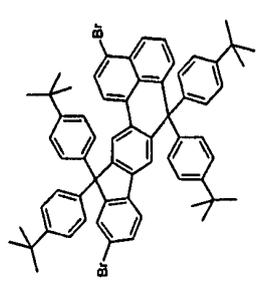
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(72)		(74)		(76)
	(71)		(73)		(75)

55

5

10

15

20

25

30

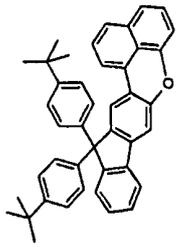
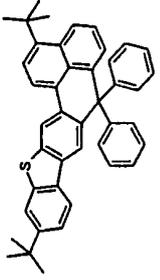
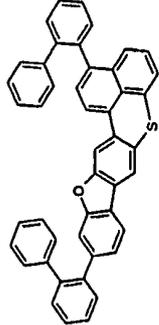
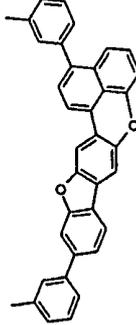
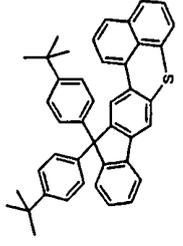
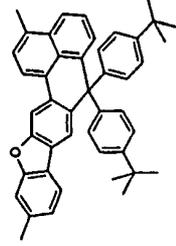
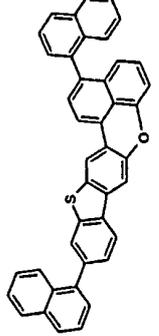
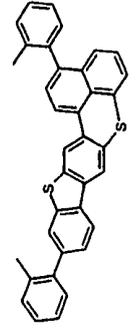
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(78)		(80)		(82)		(84)
	(77)		(79)		(81)		(83)

55

5

10

15

20

25

30

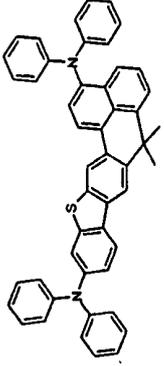
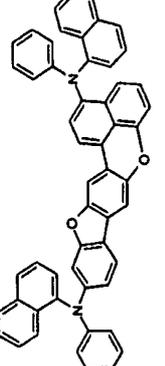
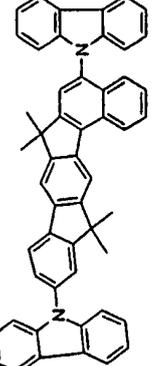
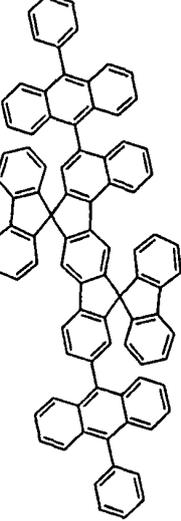
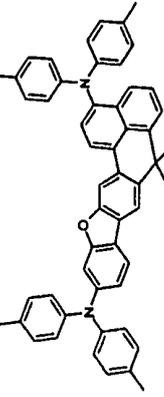
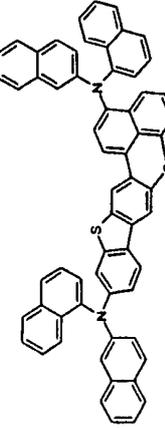
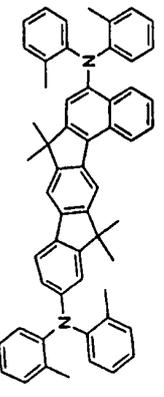
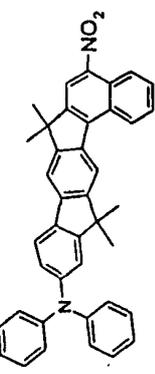
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(86)		(88)		(90)		(92)
	(85)		(87)		(89)		(91)

55

5

10

15

20

25

30

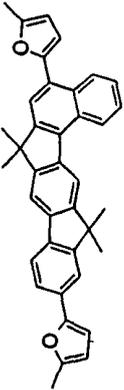
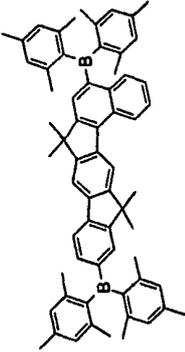
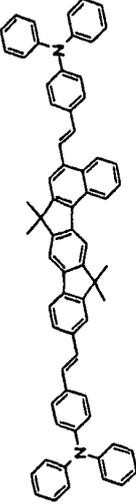
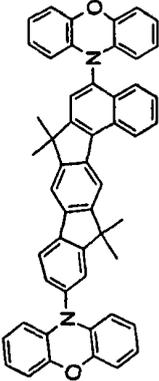
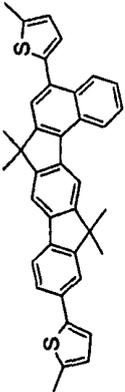
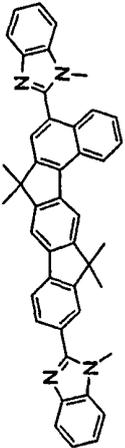
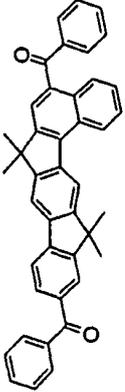
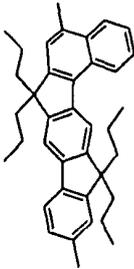
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(94)		(96)		(98)		(100)
	(93)		(95)		(97)		(99)

55

5

10

15

20

25

30

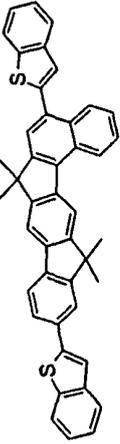
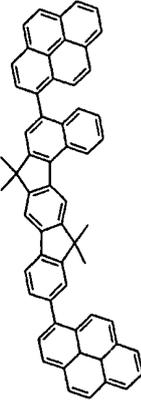
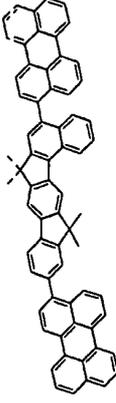
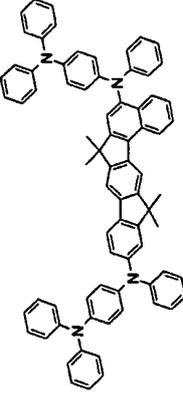
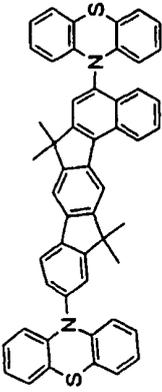
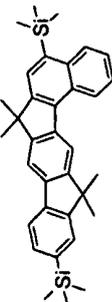
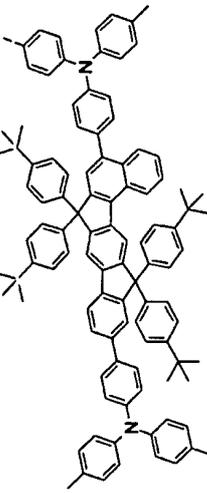
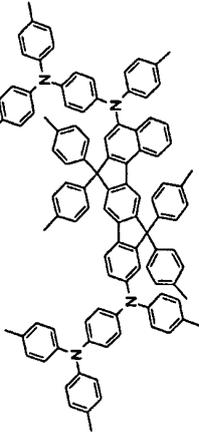
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(102)</p>		<p>(104)</p>		<p>(106)</p>		<p>(108)</p>
	<p>(101)</p>		<p>(103)</p>		<p>(105)</p>		<p>(107)</p>

55

5

10

15

20

25

30

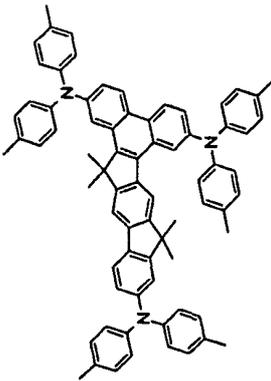
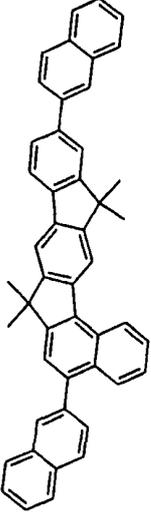
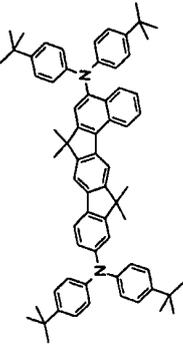
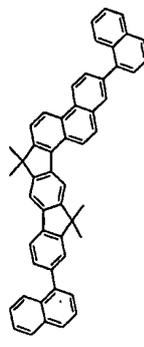
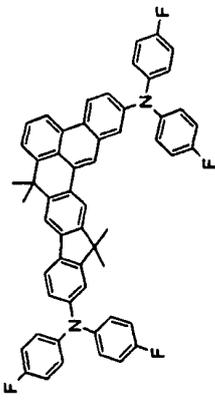
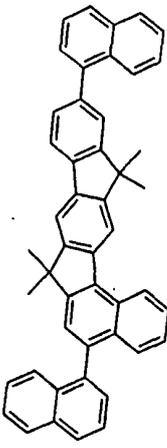
35

40

45

50

(fortgesetzt)

			
	<p>(109)</p> 	<p>(111)</p> 	<p>(113)</p> 

55

5

10

15

20

25

30

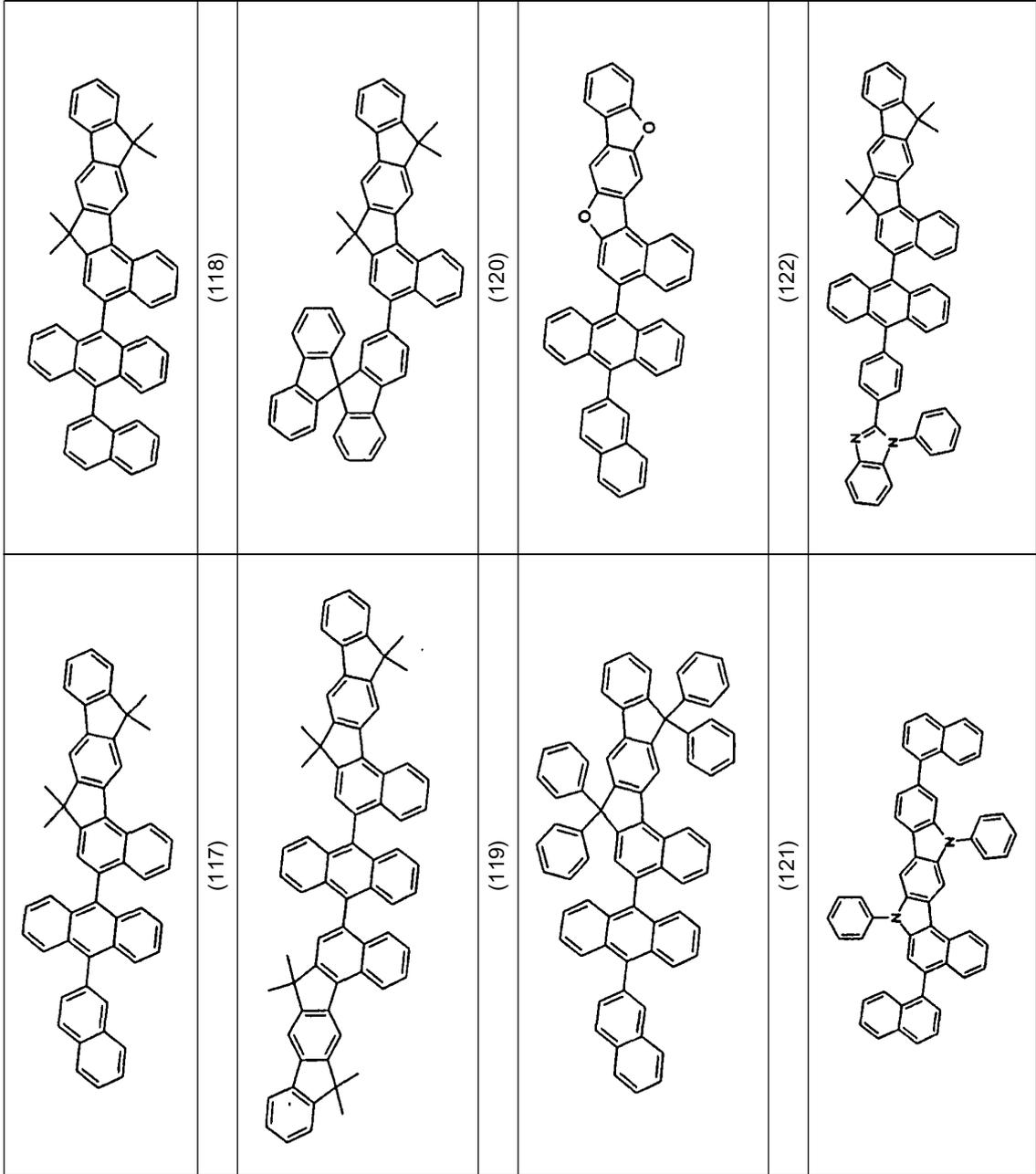
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

30

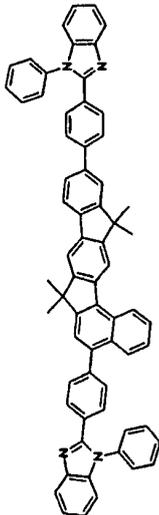
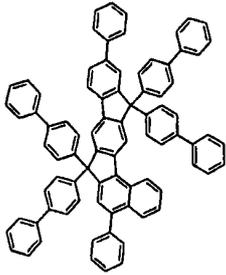
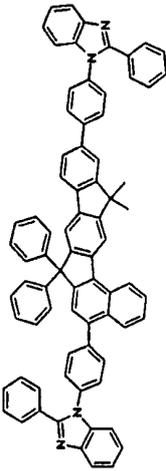
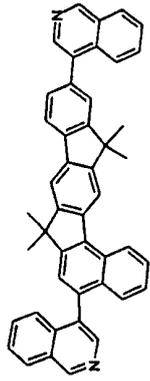
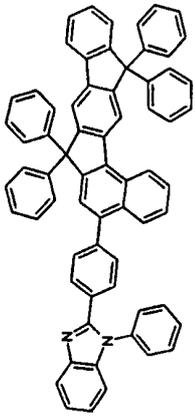
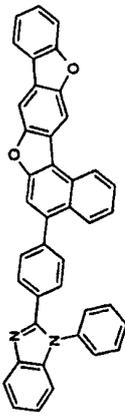
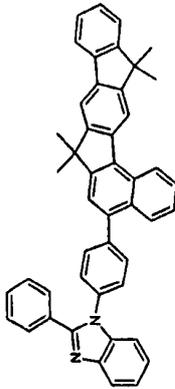
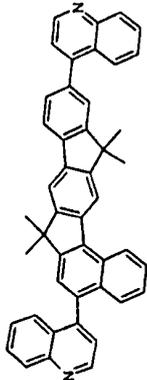
35

40

45

50

(fortgesetzt)

<p>(124)</p> 	<p>(126)</p> 	<p>(128)</p> 	<p>(130)</p> 
<p>(123)</p> 	<p>(125)</p> 	<p>(127)</p> 	<p>(129)</p> 

55

5

10

15

20

25

30

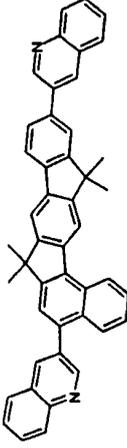
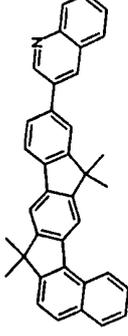
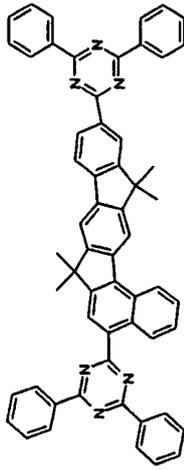
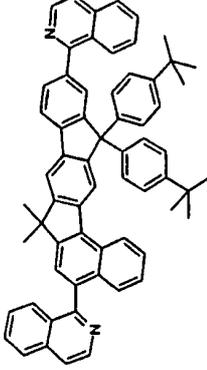
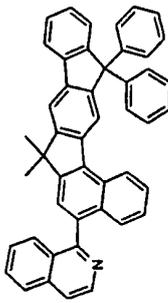
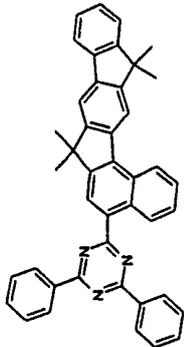
35

40

45

50

(fortgesetzt)

<p>(132)</p> 	<p>(134)</p> 	<p>(136)</p> 
<p>(131)</p> 	<p>(133)</p> 	<p>(135)</p> 
		<p>(138)</p>
		<p>(137)</p>

55

5

10

15

20

25

30

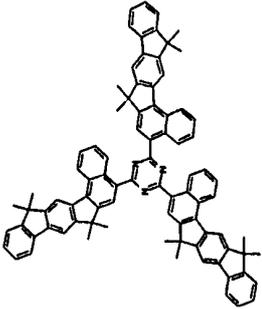
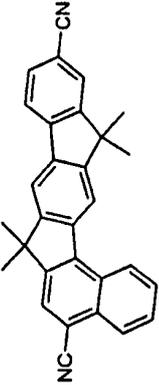
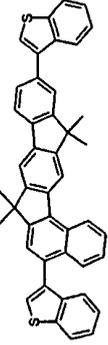
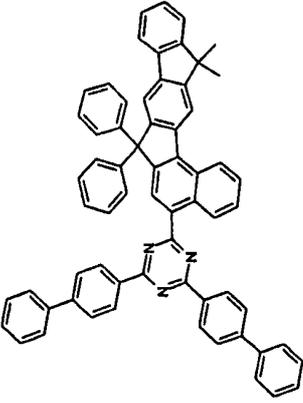
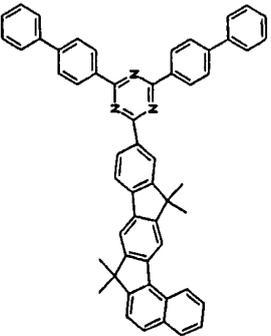
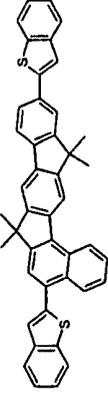
35

40

45

50

(fortgesetzt)

					
	(139)		(141)		(144)

55

5

10

15

20

25

30

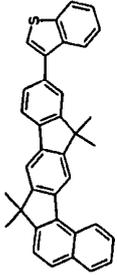
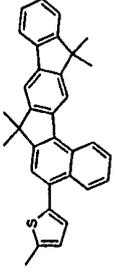
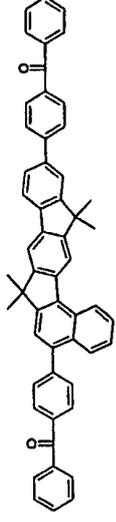
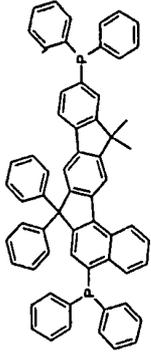
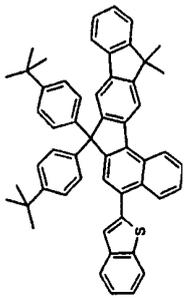
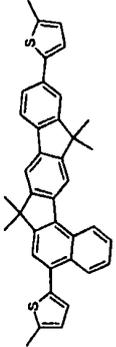
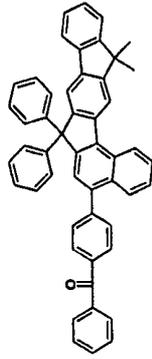
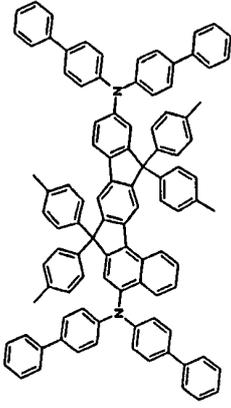
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(146)</p>		<p>(148)</p>		<p>(150)</p>		<p>(152)</p>
	<p>(145)</p>		<p>(147)</p>		<p>(149)</p>		<p>(151)</p>

55

5

10

15

20

25

30

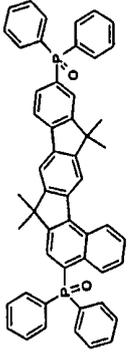
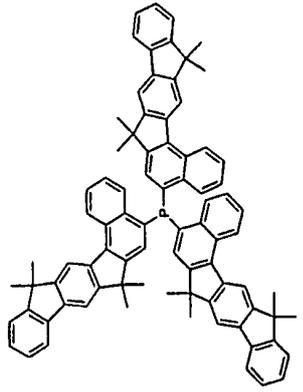
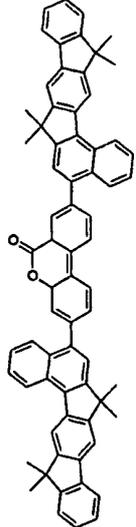
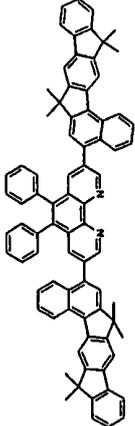
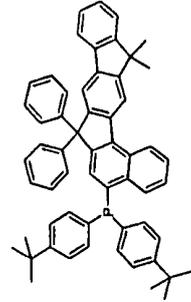
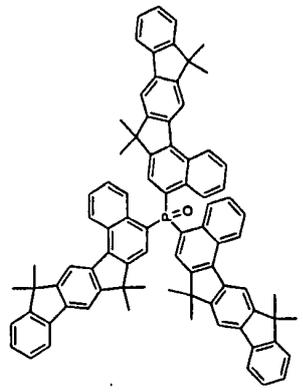
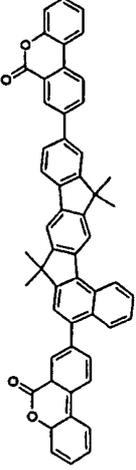
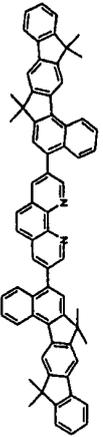
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(154)</p>		<p>(156)</p>		<p>(158)</p>		<p>(160)</p>
	<p>(153)</p>		<p>(155)</p>		<p>(157)</p>		<p>(159)</p>

55

5

10

15

20

25

30

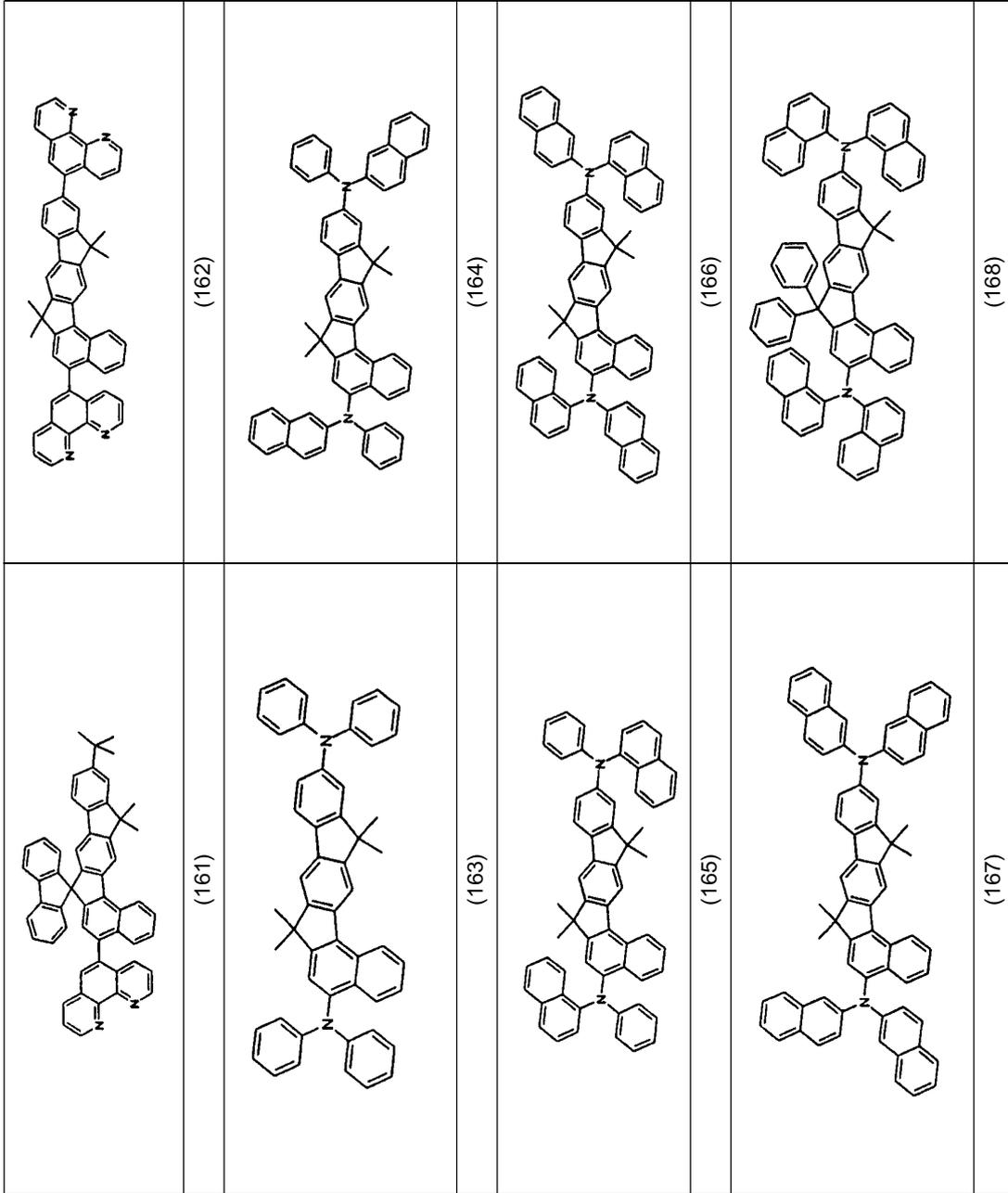
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

(fortgesetzt)

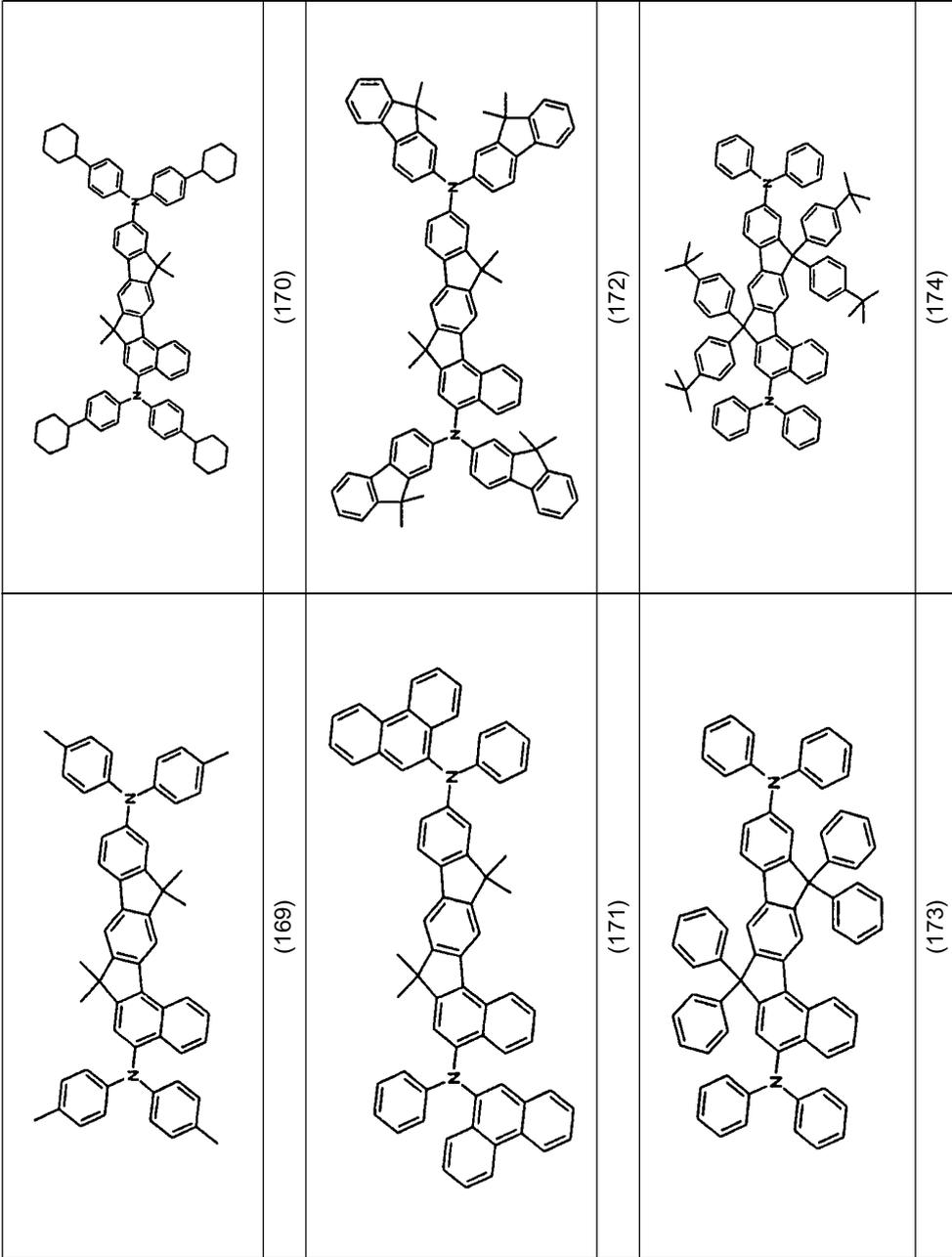
30

35

40

45

50



55

5

10

15

20

25

30

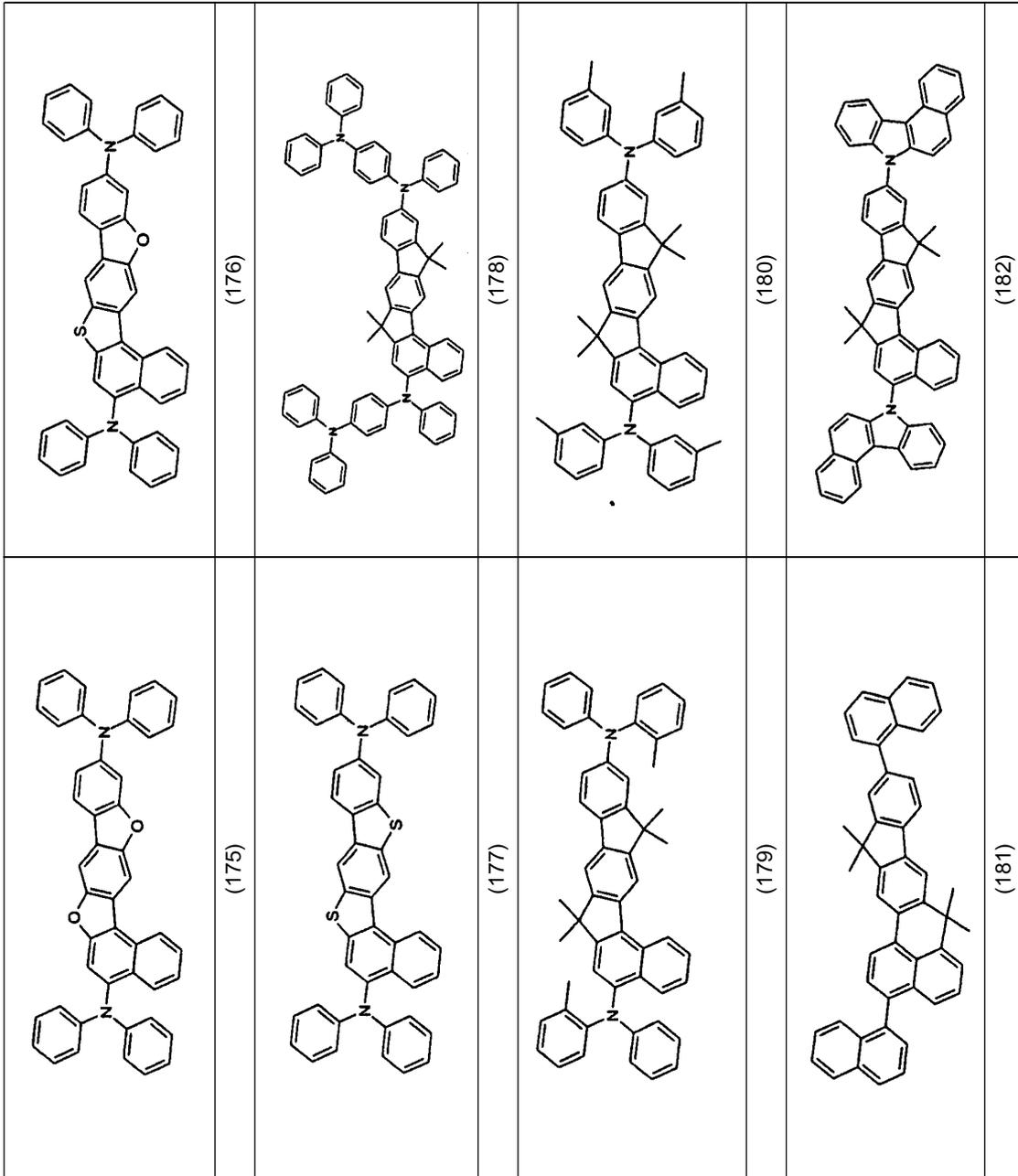
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

30

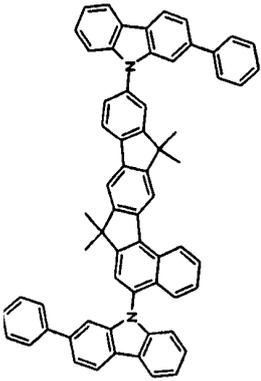
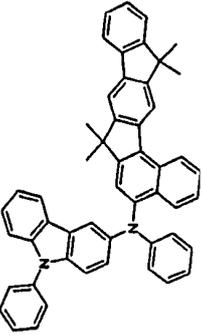
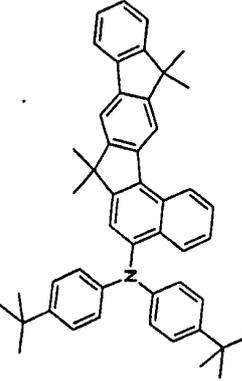
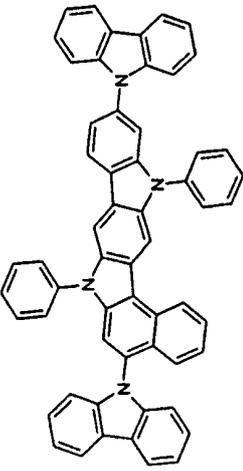
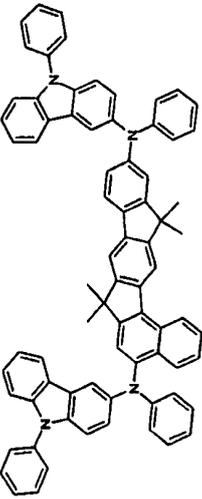
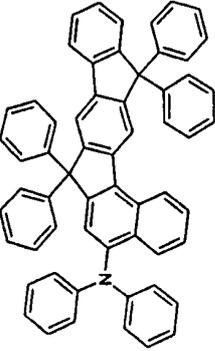
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(184)</p>		<p>(186)</p>		<p>(188)</p>
	<p>(183)</p>		<p>(185)</p>		<p>(187)</p>

55

5

10

15

20

25

30

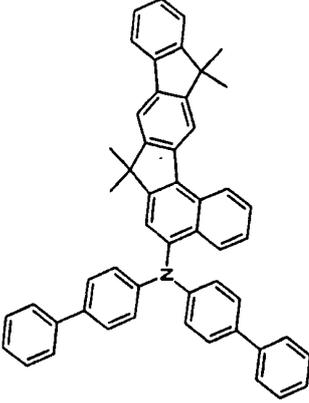
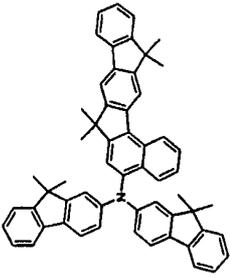
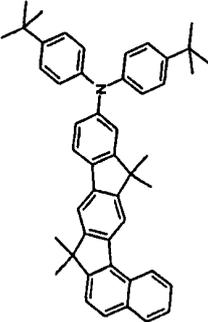
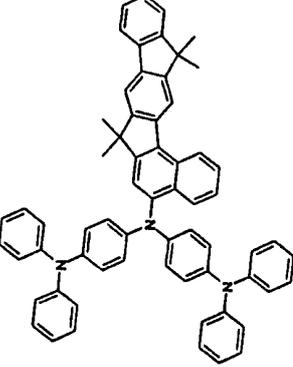
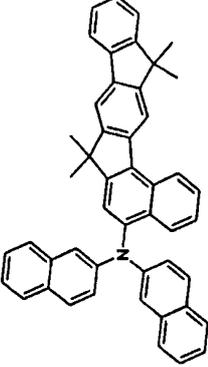
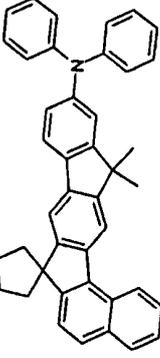
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(190)</p>		<p>(192)</p>		<p>(194)</p>
	<p>(189)</p>		<p>(191)</p>		<p>(193)</p>

55

5

10

15

20

25

30

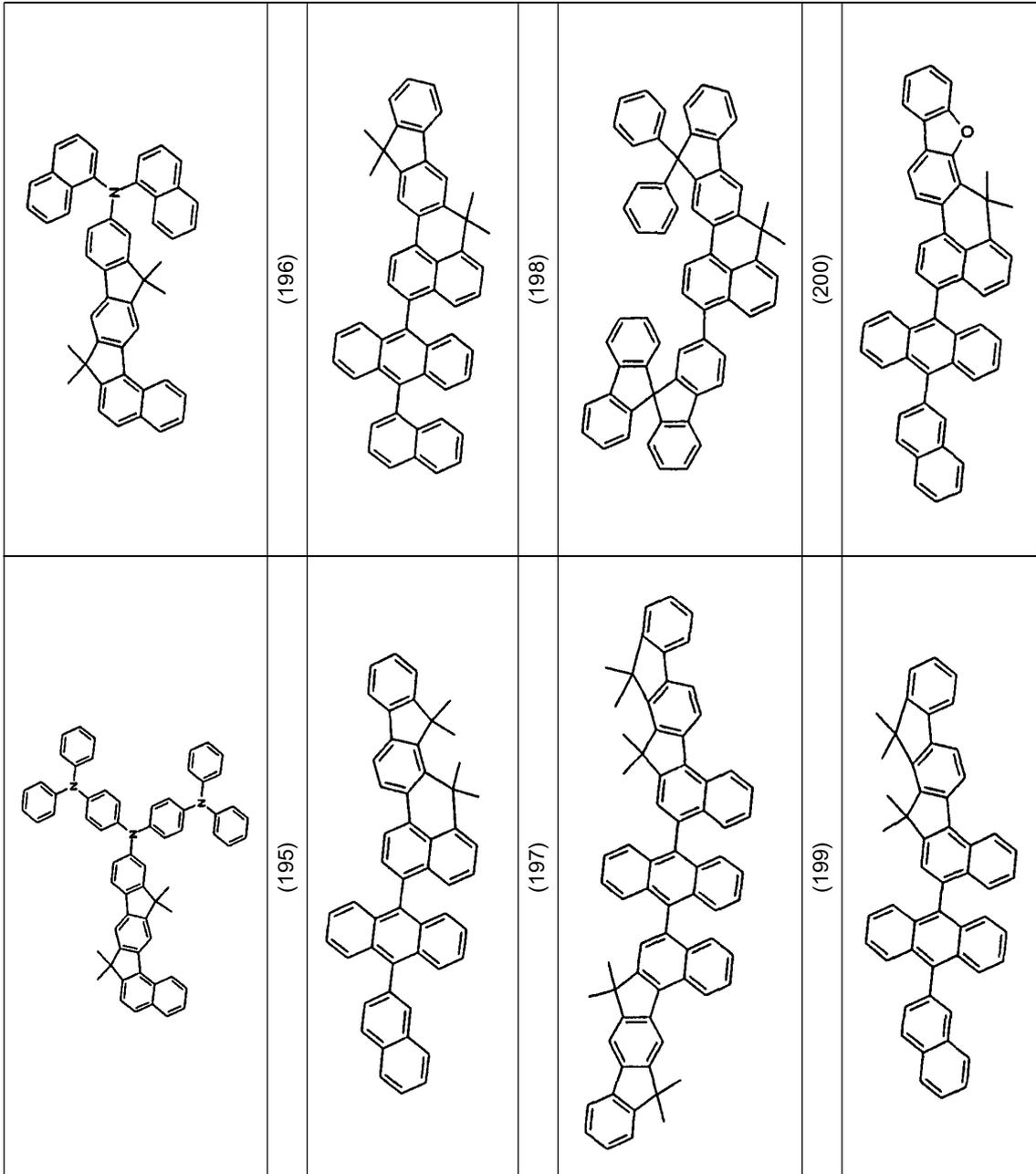
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

30

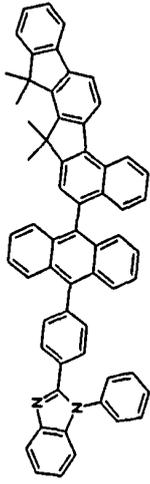
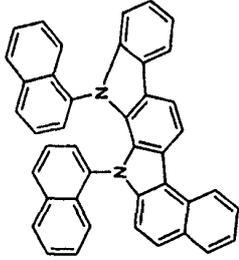
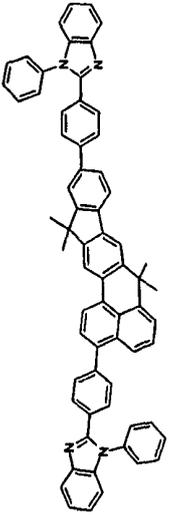
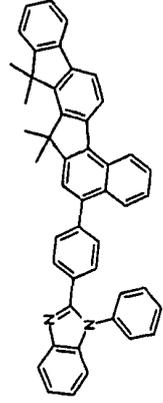
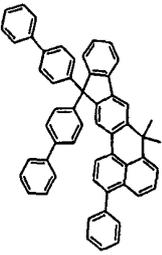
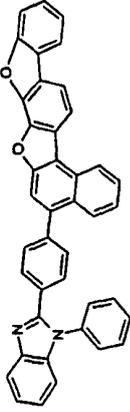
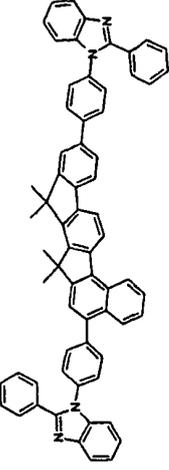
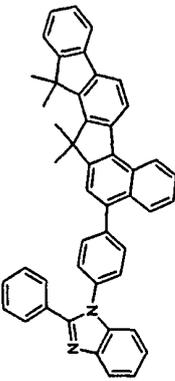
35

40

45

50

(fortgesetzt)

<p>(202)</p> 	<p>(201)</p> 
<p>(204)</p> 	<p>(203)</p> 
<p>(206)</p> 	<p>(205)</p> 
<p>(208)</p> 	<p>(207)</p> 
<p>(210)</p>	<p>(209)</p>

55

5

10

15

20

25

30

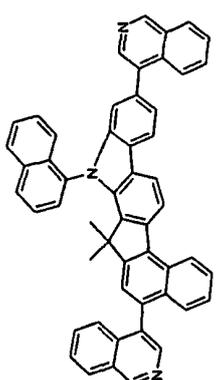
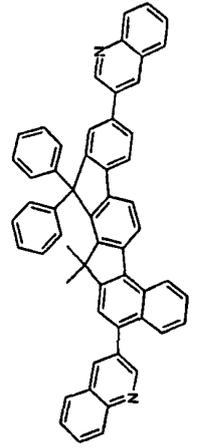
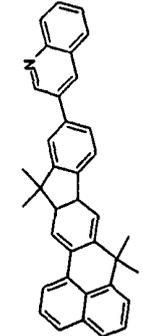
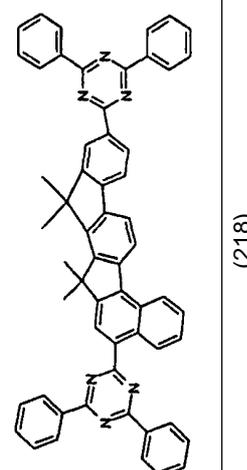
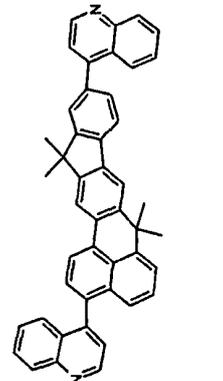
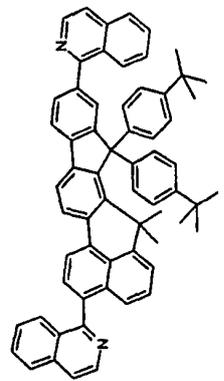
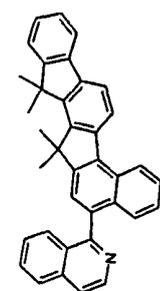
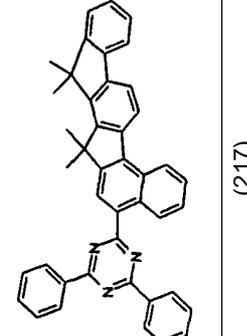
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(212)</p>		<p>(214)</p>		<p>(216)</p>		<p>(218)</p>
	<p>(211)</p>		<p>(213)</p>		<p>(215)</p>		<p>(217)</p>

55

5

10

15

20

25

30

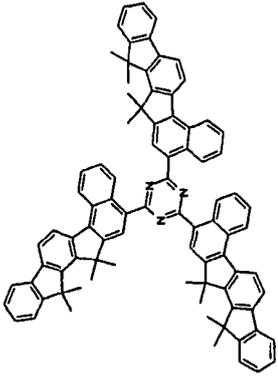
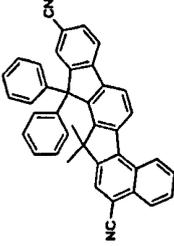
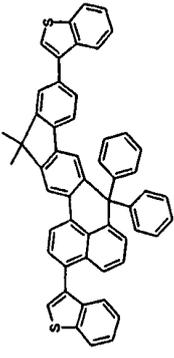
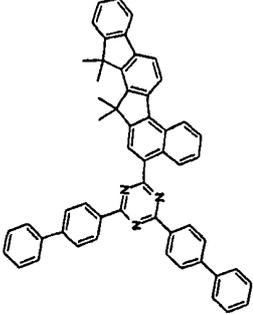
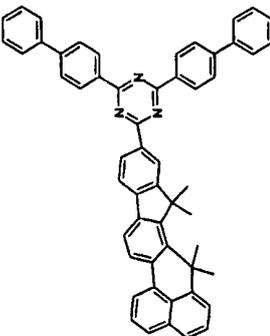
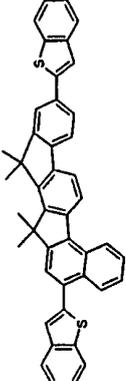
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(220)</p>		<p>(222)</p>		<p>(224)</p>
	<p>(219)</p>		<p>(221)</p>		<p>(223)</p>

55

5

10

15

20

25

30

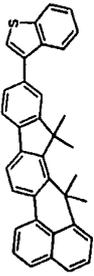
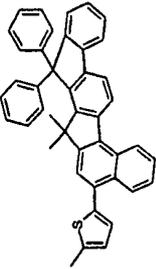
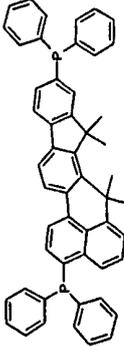
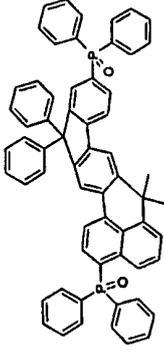
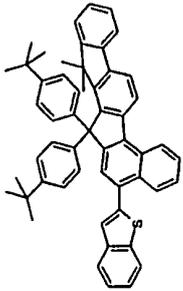
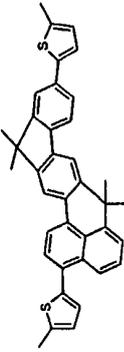
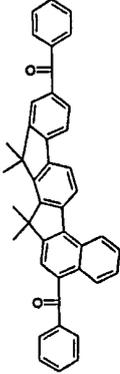
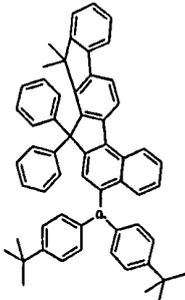
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(226)</p>		<p>(228)</p>		<p>(230)</p>		<p>(232)</p>
	<p>(225)</p>		<p>(227)</p>		<p>(229)</p>		<p>(231)</p>

55

5

10

15

20

25

30

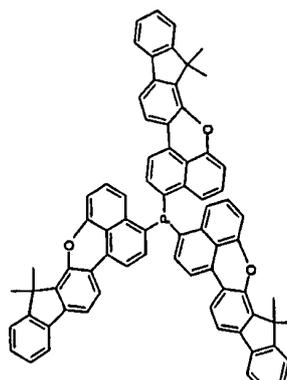
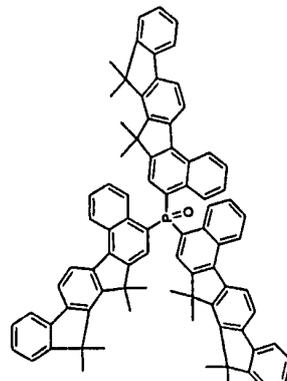
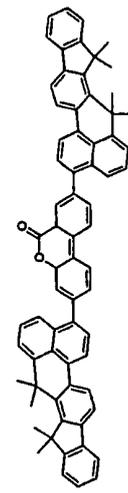
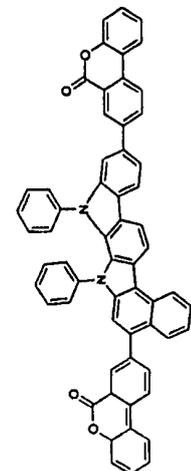
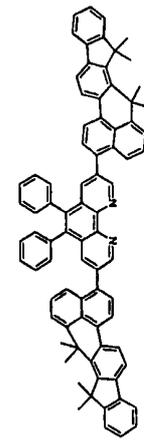
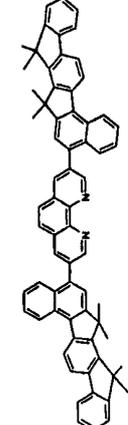
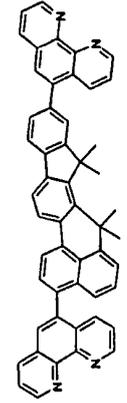
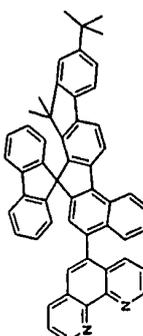
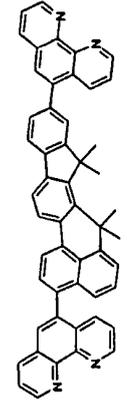
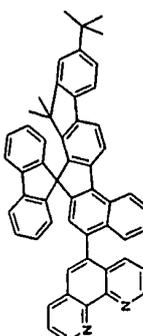
35

40

45

50

(fortgesetzt)

<p>(234)</p> 	<p>(233)</p> 
<p>(236)</p> 	<p>(235)</p> 
<p>(238)</p> 	<p>(237)</p> 
<p>(240)</p> 	<p>(239)</p> 
<p>(242)</p> 	<p>(241)</p> 

55

5

10

15

20

25

30

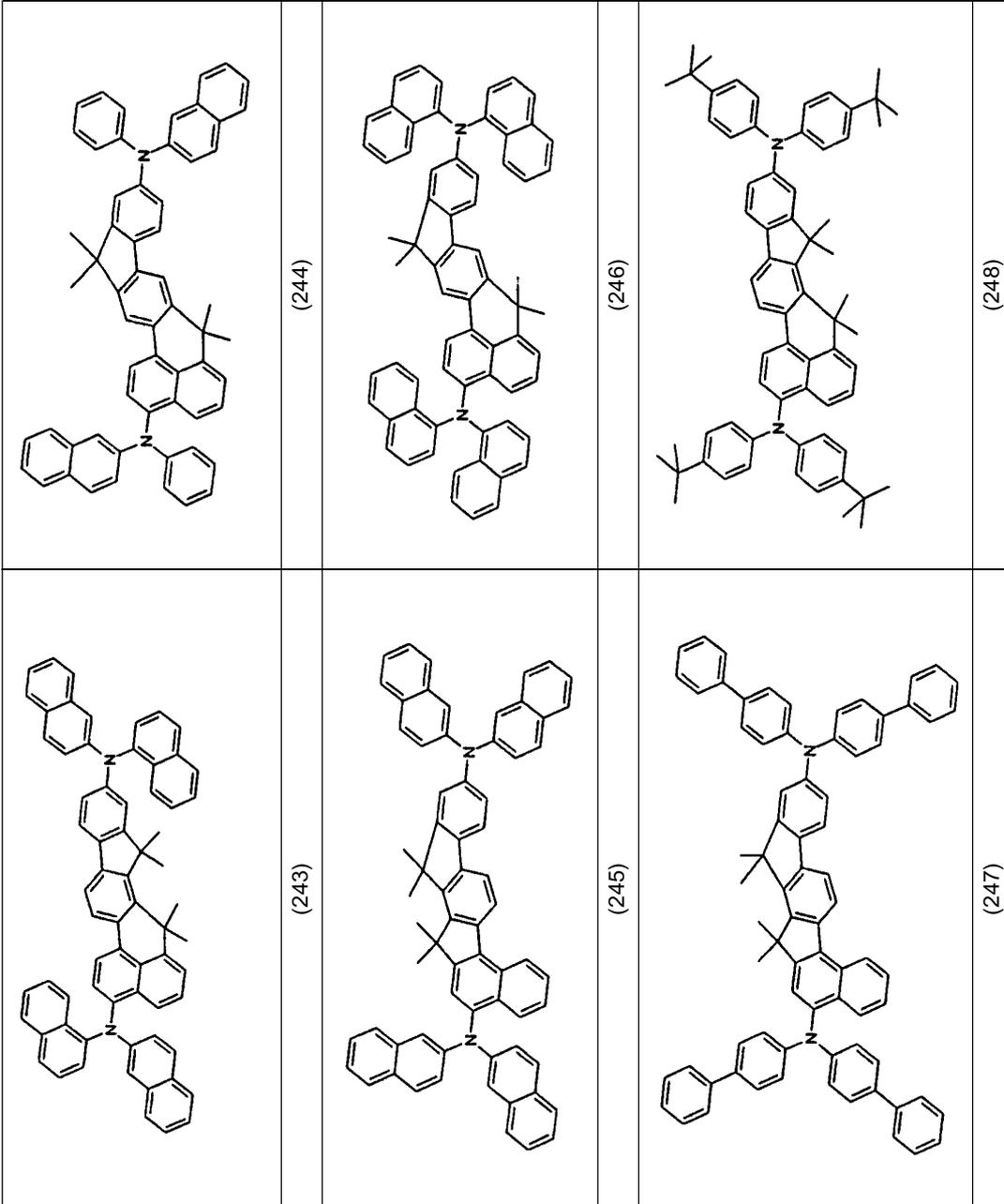
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

(fortgesetzt)

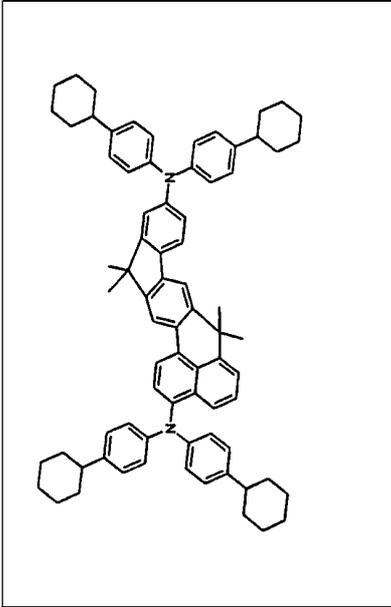
30

35

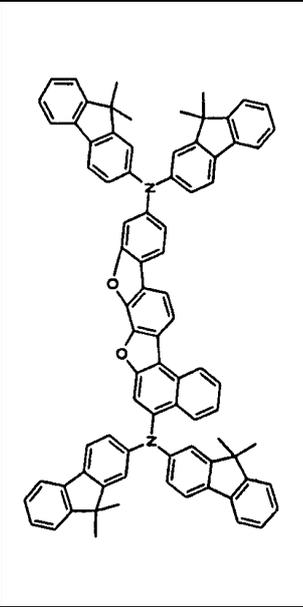
40

45

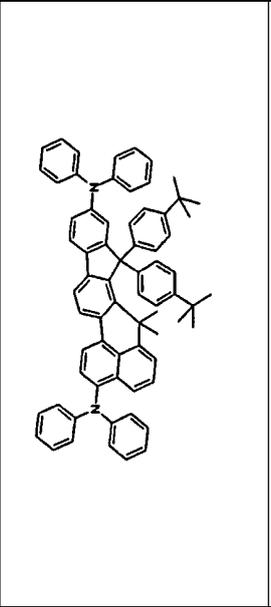
50



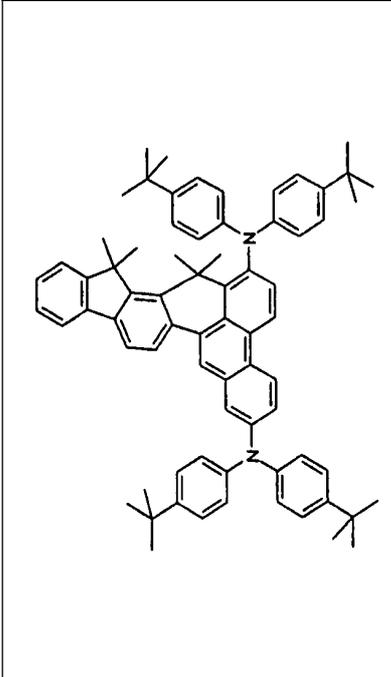
(250)



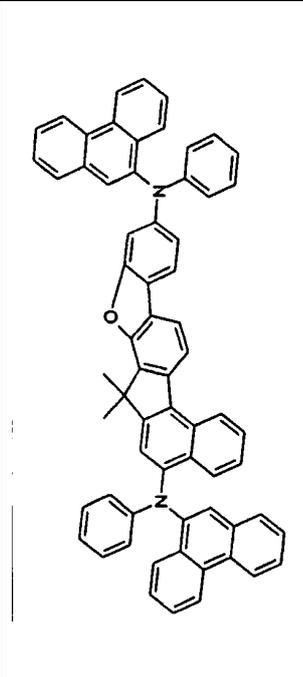
(252)



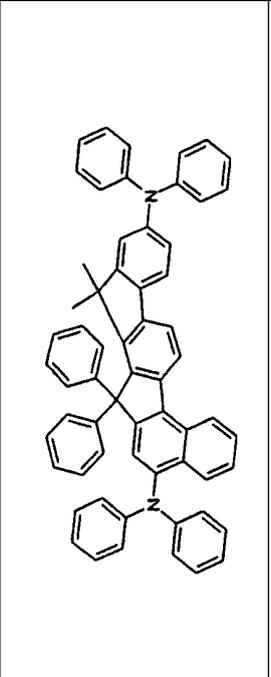
(254)



(249)



(251)



(253)

55

5

10

15

20

25

30

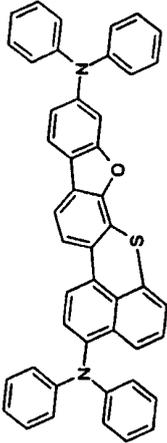
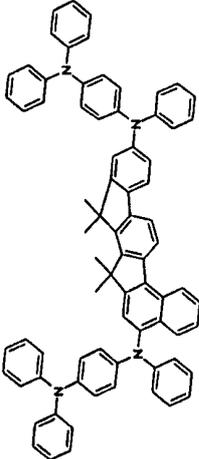
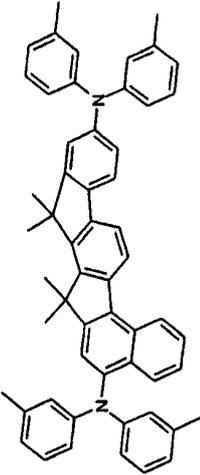
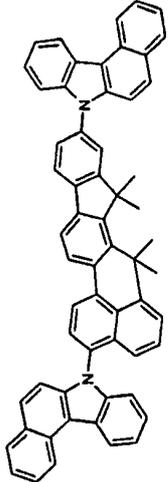
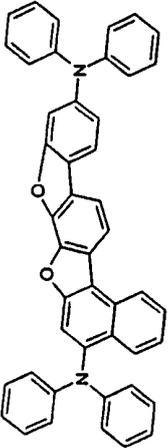
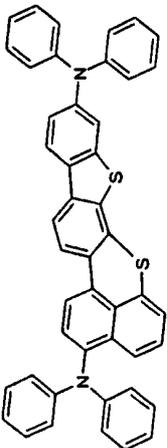
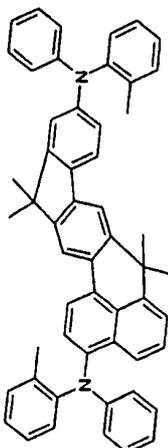
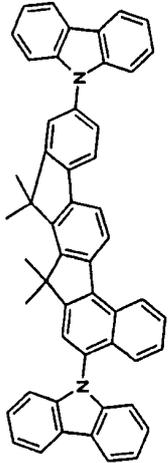
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(256)				(262)
	(255)				(261)

55

5

10

15

20

25

30

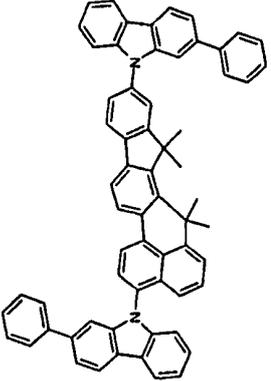
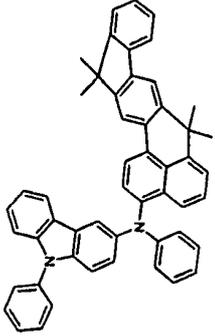
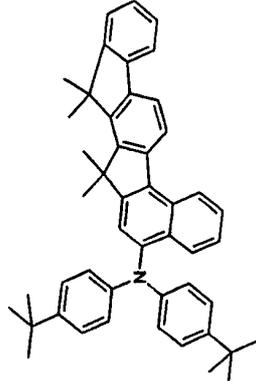
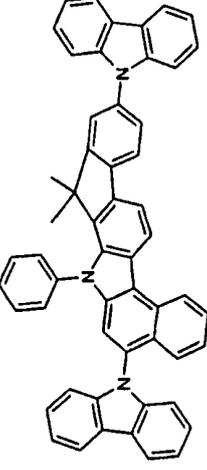
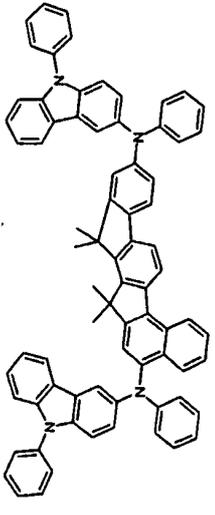
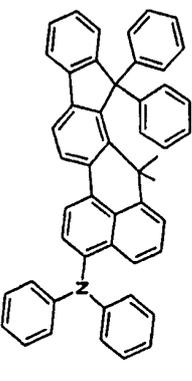
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(264)		(266)		(268)
	(263)		(265)		(267)

55

5

10

15

20

25

30

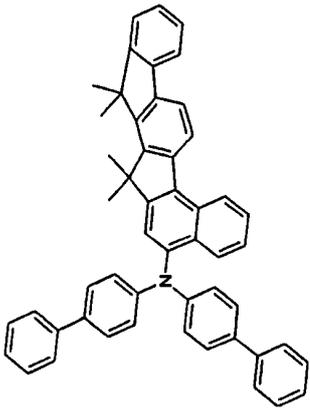
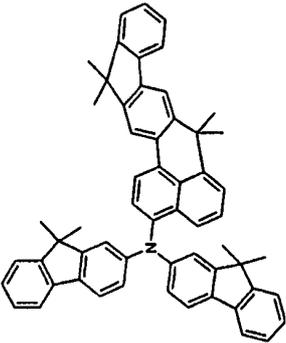
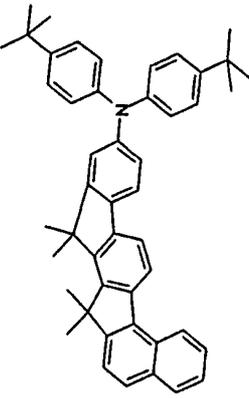
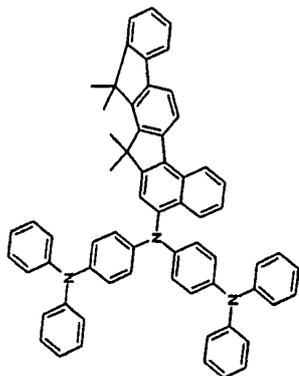
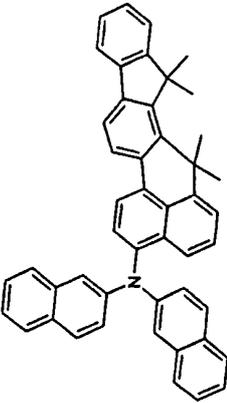
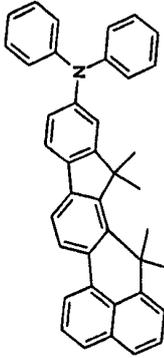
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(269)</p>		<p>(270)</p>		<p>(271)</p>
	<p>(272)</p>		<p>(273)</p>		<p>(274)</p>

55

5

10

15

20

25

30

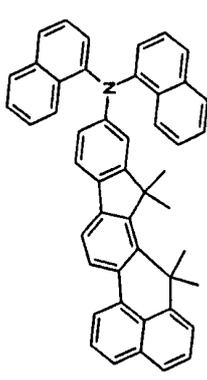
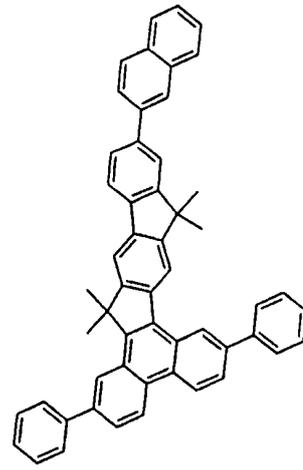
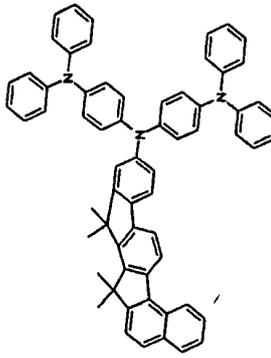
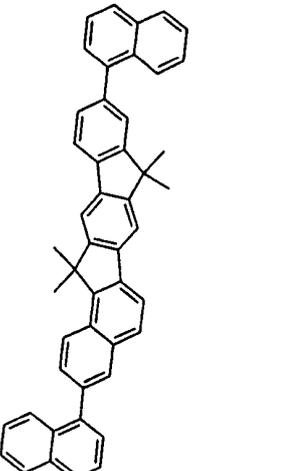
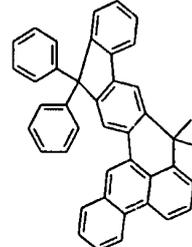
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	(276)		(278)		
	(275)		(277)		(279)

55

5

10

15

20

25

30

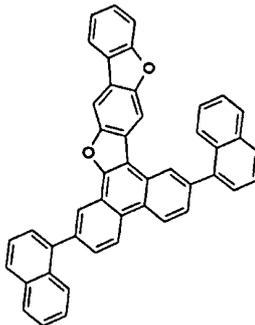
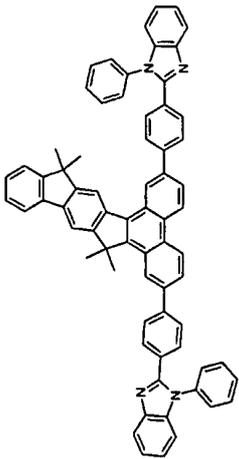
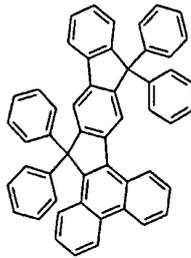
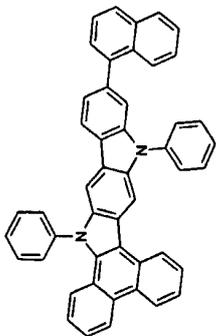
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(284)</p>		<p>(286)</p>									
	<p>(283)</p>		<p>(285)</p>									<p>(289)</p>

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(292)</p>			<p>(296)</p>		<p>(298)</p>
	<p>(291)</p>			<p>(295)</p>		

55

5

10

15

20

25

30

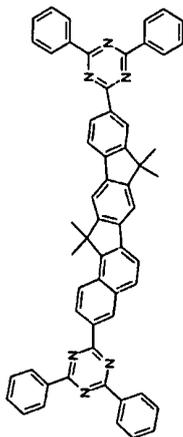
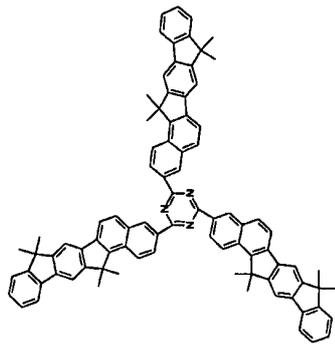
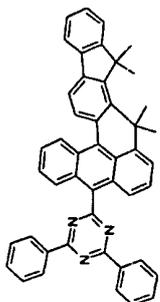
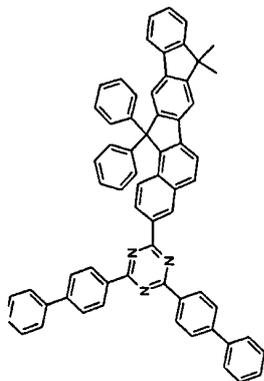
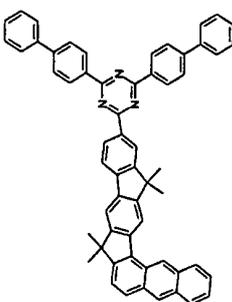
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(300)</p>		<p>(302)</p>		
	<p>(299)</p>		<p>(301)</p>		<p>(303)</p>

55

5

10

15

20

25

30

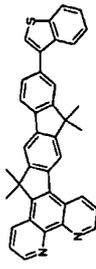
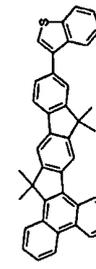
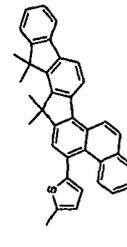
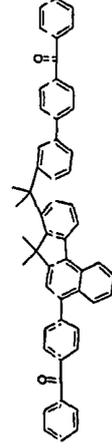
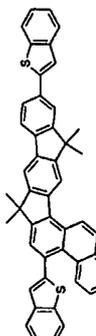
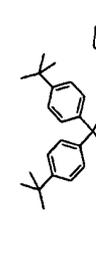
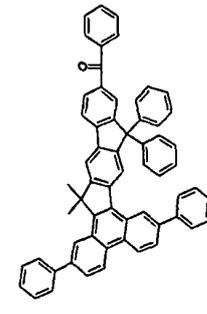
35

40

45

50

(fortgesetzt)

	<p>(306)</p>		<p>(308)</p>		<p>(310)</p>		<p>(312)</p>
	<p>(305)</p>		<p>(307)</p>				

55

5

10

15

20

25

30

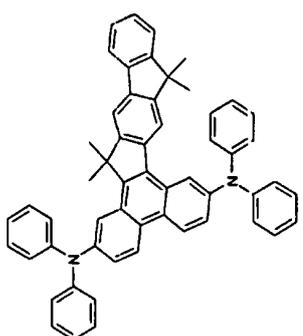
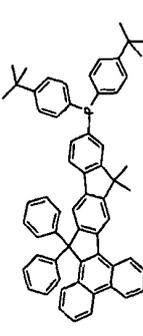
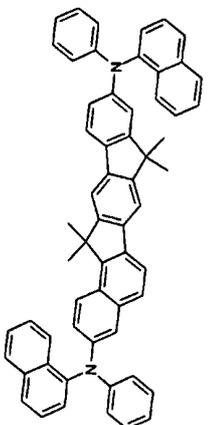
35

40

45

50

(fortgesetzt)

				 <p>(320)</p>	
<p>(313)</p>		<p>(315)</p>			 <p>(321)</p>

55

5

10

15

20

25

30

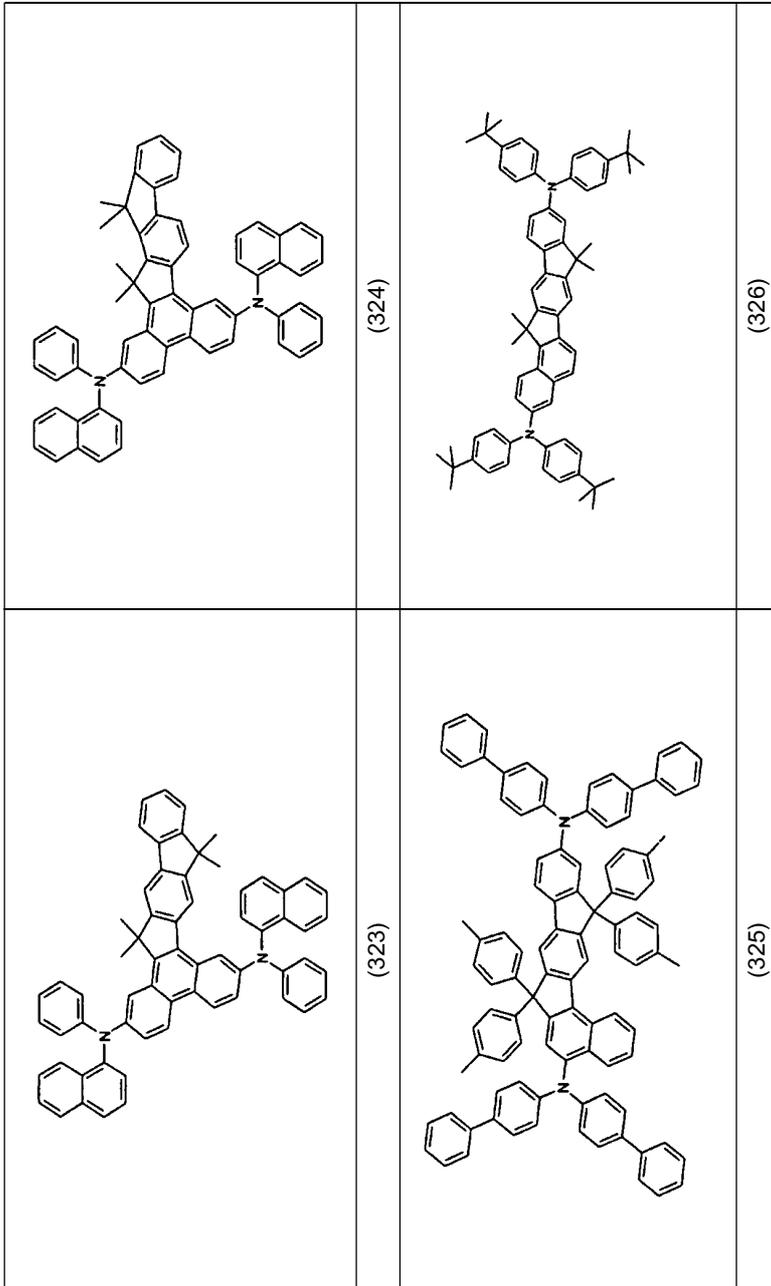
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

30

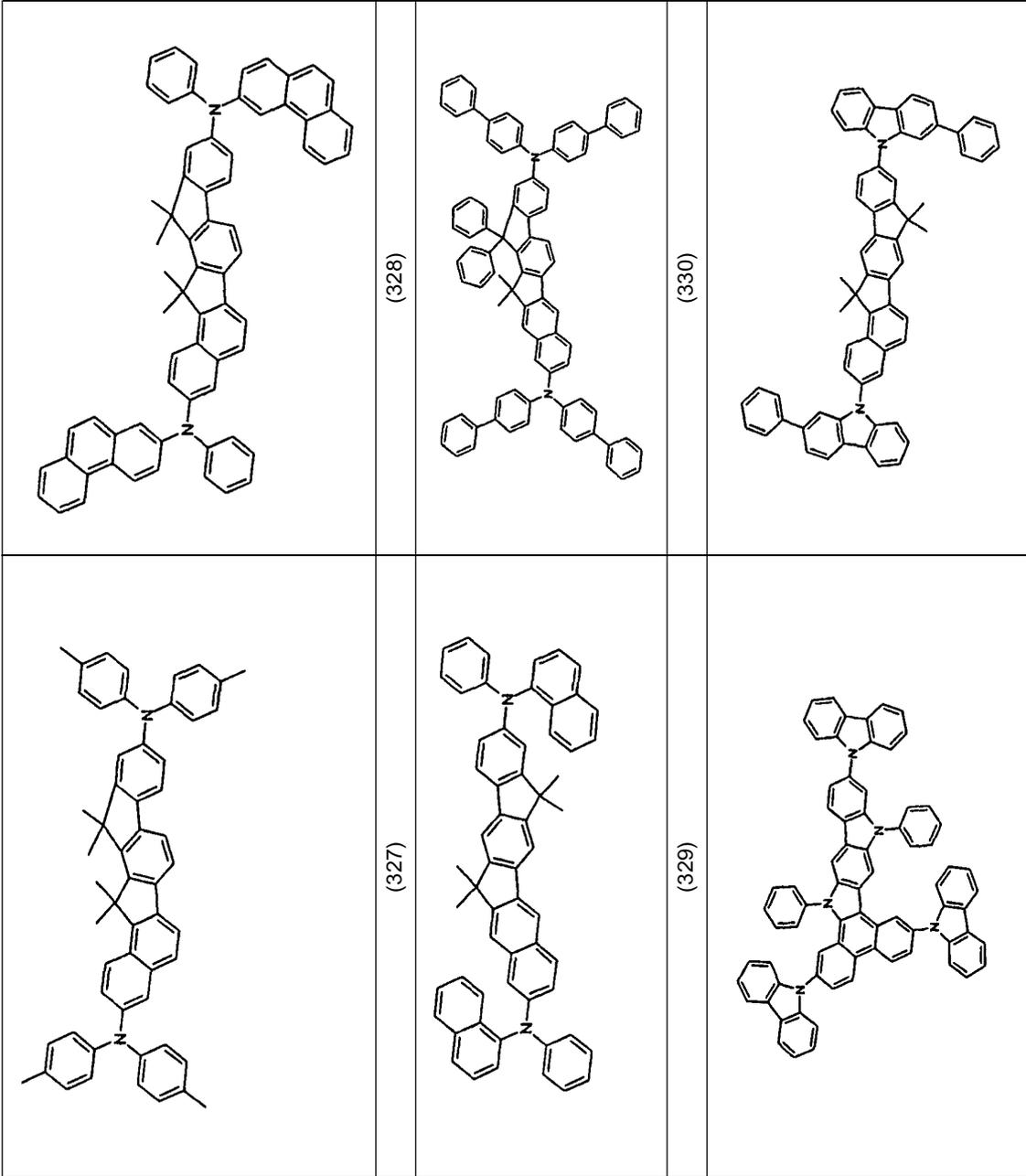
35

40

45

50

(fortgesetzt)



55

5

10

15

20

25

30

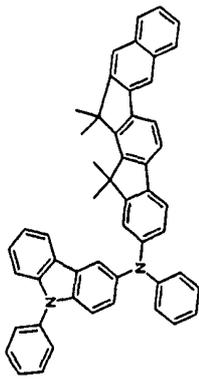
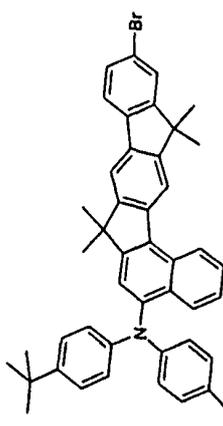
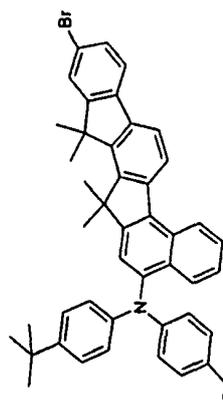
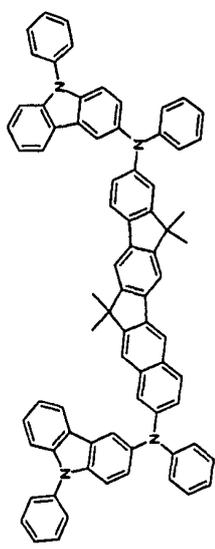
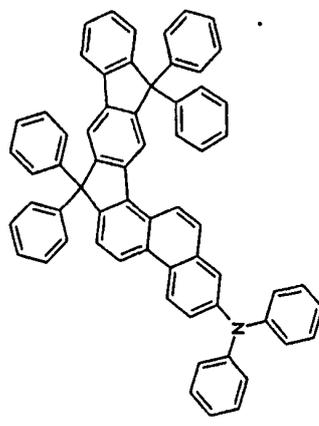
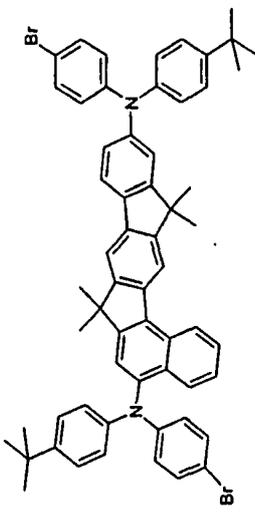
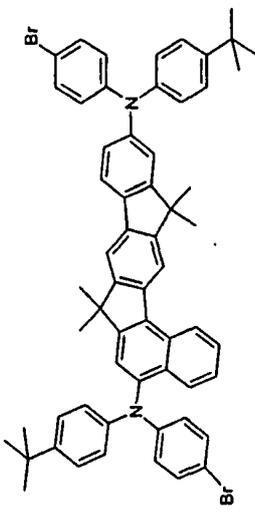
35

40

45

50

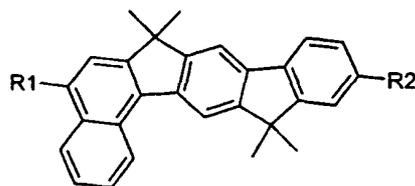
(fortgesetzt)

<p>(332)</p> 	<p>(334)</p> 	<p>(336)</p> 
<p>(331)</p> 	<p>(333)</p> 	<p>(335)</p> 
		<p>(337)</p> 

55

EP 2 038 370 B1

[0026] Weitere besonders bevorzugte Verbindungen können der folgenden Tabelle 1 entnommen werden, wobei sich die Reste auf die folgende Struktur beziehen:



[0027] Dabei steht in Tabelle 1 Phenanthrenyl insbesondere für eine 9-Phenanthrenylgruppe. tBuPhenyl steht insbesondere für eine para-tert-Butylphenylgruppe. Ebenso bevorzugt wie die Strukturen in der Tabelle 1 sind die entsprechenden Strukturen, in denen statt der Methylgruppen an der Brücke X Phenylgruppen gebunden sind oder in denen statt der Methylgruppen an der Brücke X para-tert-Butylphenylgruppen gebunden sind. Weiterhin sind ebenso bevorzugt die Strukturen, in denen statt meta-Tolylgruppen als Gruppen Ar1, Ar2, Ar3 bzw. Ar4 ortho-Tolylgruppen bzw. para-Tolylgruppen gebunden sind.

Tabelle 1: Bevorzugte Strukturen

Nr.	R1	R2	R1		R2	
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4
1	H	H	-	-	-	-
2	H	Phenyl	-	-	-	-
3	H	1-Naphthyl-	-	-	-	-
4	H	2-Naphthyl	-	-	-	-
5	H	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenyl
6	H	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	1-Naphthyl
7	H	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	2-Naphthyl
8	H	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	m-Tolyl
9	H	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	tBuPhenyl
10	H	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenanthrenyl
11	H	NAr3Ar4	-	-	1-Naphthyl	1-Naphthyl
12	H	NAr3Ar4	-	-	2-Naphthyl	2-Naphthyl
13	H	NAr3Ar4	-	-	m-Tolyl	m-Tolyl
14	H	NAr3Ar4	-	-	tBuPhenyl	tBuPhenyl
15	H	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenyl,
16	H	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl,	1-Naphthyl
17	H	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	2-Naphthyl
18	H	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	m-Tolyl
19	H	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	tBuPhenyl
20	H	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenanthrenyl
21	H	Ph-NAr3Ar4	-	-	1-Naphthyl	1-Naphthyl
22	H	Ph-NAr3Ar4	-	-	2-Naphthyl	2-Naphthyl
23	H	Ph-NAr3Ar4	-	-	m-Tolyl	m-Tolyl
24	H	Ph-NAr3Ar4	-	-	tBuPhenyl	tBuPhenyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	25	Phenyl	H	-	-	-	-
	26	Phenyl	Phenyl	-	-	-	-
	27	Phenyl	1-Naphthyl	-	-	-	-
10	28	Phenyl	2-Naphthyl	-	-	-	-
	29	Phenyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenyl
	30	Phenyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	1-Naphthyl
	31	Phenyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	2-Naphthyl
15	32	Phenyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	m-Tolyl
	33	Phenyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	tBuPhenyl
	34	Phenyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenanthrenyl
20	35	Phenyl	NAr3Ar4	-	-	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	36	Phenyl	NAr3Ar4	-	-	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	37	Phenyl	NAr3Ar4	-	-	m-Tolyl	m-Tolyl
	38	Phenyl	NAr3Ar4	-	-	tBuPhenyl	tBuPhenyl
25	39	Phenyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenyl
	40	Phenyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	1-Naphthyl
	41	Phenyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	2-Naphthyl
30	42	Phenyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	m-Tolyl
	43	Phenyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	tBuPhenyl
	44	Phenyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenanthrenyl
	45	Phenyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	1-Naphthyl	1-Naphthyl
35	46	Phenyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	47	Phenyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	m-Tolyl	m-Tolyl
	48	Phenyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	tBuPhenyl	tBuPhenyl
40	49	1-Naphthyl	H	-	-	-	-
	50	1-Naphthyl	Phenyl	-	-	-	-
	51	1-Naphthyl	1-Naphthyl	-	-	-	-
45	52	1-Naphthyl	2-Naphthyl	-	-	-	-
	53	1-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenyl
	54	1-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	1-Naphthyl
	55	1-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	2-Naphthyl
50	56	1-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	m-Tolyl
	57	1-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	tBuPhenyl
	58	1-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenanthrenyl
55	59	1-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	60	1-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	61	1-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	m-Tolyl	m-Tolyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2	
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4
5 62	1-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	tBuPhenyl	tBuPhenyl
63	1-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenyl
64	1-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	1-Naphthyl-
10 65	1-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	2-Naphthyl
66	1-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	m-Tolyl
67	1-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	tBuPhenyl
15 68	1-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenanthrenyl
69	1-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	1-Naphthyl	1-Naphthyl
70	1-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	2-Naphthyl	2-Naphthyl
71	1-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	m-Tolyl	m-Tolyl
20 72	1-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	tBuPhenyl	tBuPhenyl
73	2-Naphthyl	H	-	-	-	-
74	2-Naphthyl	Phenyl	-	-	-	-
25 75	2-Naphthyl	1-Naphthyl	-	-	-	-
76	2-Naphthyl	2-Naphthyl	-	-	-	-
77	2-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenyl
78	2-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	1-Naphthyl
30 79	2-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	2-Naphthyl
80	2-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	m-Tolyl
81	2-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	tBuPhenyl
35 82	2-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenanthrenyl
83	2-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	1-Naphthyl	1-Naphthyl
84	2-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	2-Naphthyl	2-Naphthyl
85	2-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	m-Tolyl	m-Tolyl
40 86	2-Naphthyl	NAr3Ar4	-	-	tBuPhenyl	tBuPhenyl
87	2-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenyl
88	2-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	1-Naphthyl
45 89	2-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	2-Naphthyl
90	2-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	m-Tolyl
91	2-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	tBuPhenyl
92	2-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	Phenyl	Phenanthrenyl
50 93	2-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	1-Naphthyl	1-Naphthyl-
94	2-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	2-Naphthyl	2-Naphthyl
95	2-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	m-Tolyl	m-Tolyl
55 96	2-Naphthyl	Ph-NAr3Ar4	-	-	tBuPhenyl	tBuPhenyl
97	NAr1Ar2	H	Phenyl	Phenyl	-	-
98	NAr1Ar2	Phenyl	Phenyl	Phenyl	-	-

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	99	NAr1Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	Phenyl	-	-
	100	NAr1Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	Phenyl	-	-
	101	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl
10	102	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	1-Naphthyl
	103	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	104	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	m-Tolyl
	105	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	tBuPhenyl
15	106	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	107	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	108	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
20	109	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	110	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	111	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl
	112	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	1-Naphthyl
25	113	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	114	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	m-Tolyl
	115	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	tBuPhenyl
30	116	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	117	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	118	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	119	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
35	120	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	121	NAr1Ar2	H	Phenyl	1-Naphthyl	-	-
	122	NAr1Ar2	Phenyl	Phenyl	1-Naphthyl	-	-
40	123	NAr1Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl	-	-
	124	NAr1Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl	-	-
	125	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
45	126	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
	127	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
	128	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
	129	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
50	130	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	131	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	132	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
55	133	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	134	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	135	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Nr.	R1	R2	R1		R2	
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4
136	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
137	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
138	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
139	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
140	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
141	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
142	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
143	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
144	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
145	NAr1Ar2	H	Phenyl	2-Naphthyl	-	-
146	NAr1Ar2	Phenyl	Phenyl	2-Naphthyl	-	-
147	NAr1Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl	-	-
148	NAr1Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl	-	-
149	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
150	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
151	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
152	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
153	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
154	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
155	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
156	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-naphthyl
157	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
158	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
159	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
160	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
161	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
162	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
163	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
164	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
165	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	1-Naphthyl-	1-Naphthyl
166	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
167	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
168	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
169	NAr1Ar2	H	Phenyl	m-Tolyl	-	-
170	NAr1Ar2	Phenyl	Phenyl	m-Tolyl	-	-
171	NAr1Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl	-	-
172	NAr1Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl	-	-

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	173	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenyl
	174	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	1-Naphthyl
	175	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	2-Naphthyl
10	176	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	m-Tolyl
	177	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	tBuPhenyl
	178	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenanthrenyl
15	179	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	180	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	181	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	182	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
20	183	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenyl
	184	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	1-Naphthyl
	185	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	2-Naphthyl
25	186	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	m-Tolyl
	187	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	tBuPhenyl
	188	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	189	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
30	190	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	191	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	192	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
35	193	NAr1Ar2	H	Phenyl	tBuPhenyl	-	-
	194	NAr1Ar2	Phenyl,	Phenyl	tBuPhenyl	-	-
	195	NAr1 Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl	-	-
	196	NAr1 Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl	-	-
40	197	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl,	Phenyl
	198	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	1-Naphthyl
	199	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl,	tBuPhenyl	Phenyl	2-Naphthvt
45	200	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	m-Tolyl
	201	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl,	tBuPhenyl	Phenyl,	tBuPhenyl
	202	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	203	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
50	204	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	205	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	206	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
55	207	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl,	tBuPhenyl	Phenyl	Phenyl
	208	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	1-Naphthyl
	209	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	2-Naphthyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	210	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	m-Tolyl
	211	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	tBuPhenyl
	212	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
10	213	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	214	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	215	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
15	216	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	217	NAr1Ar2	H	Phenyl	Phenanthrenyl	-	-
	218	NAr1Ar2	Phenyl	Phenyl	Phenanthrenyl	-	-
	219	NAr1Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl	-	-
20	220	NAr1Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl	-	-
	221	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	Phenyl
	222	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	1-Naphthyl
25	223	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	224	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	m-Tolyl
	225	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	tBuPhenyl
	226	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
30	227	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	228	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	229	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
35	230	NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	231	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	Phenyl
	232	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	1-Naphthyl
	233	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	2-Naphthyl
40	234	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	M-Tolyl
	235	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	tBuPhenyl
	236	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
45	237	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	238	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	239	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	240	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
50	241	NAr1Ar2	H	1-Naphthyl	1-Naphthyl	-	-
	242	NAr1Ar2	Phenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	-	-
	243	NAr1Ar2	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	-	-
55	244	NAr1Ar2	2-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	-	-
	245	NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
	246	NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	247	NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
	248	NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
	249	NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
10	250	NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	251	NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	252	NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
15	253	NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	254	NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	255	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
	256	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
20	257	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
	258	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
	259	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
25	260	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	261	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	262	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	263	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
30	264	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	265	NAr1Ar2	H	2-Naphthyl	2-Naphthyl	-	-
	266	NAr1Ar2	Phenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	-	-
35	267	NAr1Ar2	1-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	-	-
	268	NAr1Ar2	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	-	-
	269	NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
	270	NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
40	271	NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
	272	NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
	273	NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
45	274	NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	275	NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	276	NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	277	NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
50	278	NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	279	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
	280	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
55	281	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
	282	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
	283	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	284	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	285	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	286	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
10	287	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	288	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	289	NAr1Ar2	H	m-Tolyl	m-Tolyl	-	-
15	290	NAr1Ar2	Phenyl	m-Tolyl	m-Tolyl	-	-
	291	NAr1Ar2	1-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl	-	-
	292	NAr1Ar2	2-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl	-	-
	293	NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenyl
20	294	NAr1A2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	1-Naphthyl
	295	NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	2-Naphthyl
	296	NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	m-Tolyl
25	297	NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	tBuPhenyl
	298	NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	299	NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	300	NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
30	301	NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	302	NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	303	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenyl
35	304	NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	1-Naphthyl
	305	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	2-Naphthyl
	306	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	m-Tolyl
	307	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	tBuPhenyl
40	308	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	309	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	310	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
45	311	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	312	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	313	NAr1Ar2	H	tBuPhenyl	tBuPhenyl	-	-
	314	NAr1Ar2	Phenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	-	-
50	315	NAr1Ar2	1-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	-	-
	316	NAr1Ar2	2-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	-	-
	317	NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenyl
55	318	NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	1-Naphthyl
	319	NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	320	NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	m-Tolyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	321	NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	tBuPhenyl
	322	NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	323	NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	1-Naphthyl	1-naphthyl
10	324	NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	325	NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	326	NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
15	327	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenyl
	328	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	1-Naphthyl
	329	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	330	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	m-Tolyl
20	331	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	tBuPhenyl
	332	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	333	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
25	334	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	335	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	336	NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	337	Ph-NAr1 Ar2	H	Phenyl	Phenyl	-	-
30	338	Ph-NAr1Ar2	Phenyl	Phenyl	Phenyl	-	-
	339	Ph-NAr1 Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	Phenyl	-	-
	340	Ph-NAr1 Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	Phenyl	-	-
35	341	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl
	342	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	1-Naphthyl
	343	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	344	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	m-Tolyl
40	345	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	tBuPhenyl
	346	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	347	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
45	348	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	349	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	350	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	351	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl
50	352	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	1-Naphthyl
	353	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	354	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	m-Tolyl
55	355	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	tBuPhenyl
	356	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	357	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	358	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	359	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	360	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
10	361	Ph-NAr1Ar2	H	Phenyl	1-Naphthyl	-	-
	362	Ph-NAr1Ar2	Phenyl	Phenyl	1-Naphthyl	-	-
	363	Ph-NAr1 Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl	-	-
15	364	Ph-NAr1 Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl	-	-
	365	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
	366	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
	367	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
20	368	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
	369	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
	370	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
25	371	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	372	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	373	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	374	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
30	375	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
	376	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
	377	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
35	378	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
	379	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
	380	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	381	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
40	382	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	383	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	384	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	1-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
45	385	Ph-NAr1Ar2	H	Phenyl	2-Naphthyl	-	-
	386	Ph-NAr1 Ar2	Phenyl	Phenyl	2-Naphthyl	-	-
	387	Ph-NAr1 Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl	-	-
	388	Ph-NAr1 Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl	-	-
50	389	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
	390	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
	391	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
55	392	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
	393	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
	394	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	395	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	396	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	397	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
10	398	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	399	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
	400	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
15	401	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
	402	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
	403	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
	404	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
20	405	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	406	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	407	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
25	408	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	2-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	409	Ph-NAr1Ar2	H	Phenyl	m-Tolyl	-	-
	410	Ph-NAr1 Ar2	Phenyl	Phenyl	m-Tolyl	-	-
	411	Ph-NAr1Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl	-	-
30	412	Ph-NAr1Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl	-	-
	413	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenyl
	414	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	1-Naphthyl
35	415	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	2-Naphthyl
	416	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	m-Tolyl
	417	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	tBuPhenyl
	418	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenanthrenyl
40	419	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	420	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	421	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl
45	422	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	423	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenyl
	424	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	1-Naphthyl
	425	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	2-Naphthyl
50	426	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	m-Tolyl
	427	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	tBuPhenyl
	428	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenanthrenyl
55	429	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	430	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	431	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	432	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	m-Tolyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	433	Ph-NAr1Ar2	H	Phenyl	tBuPhenyl	-	-
	434	Ph-NAr1Ar2	Phenyl	Phenyl	tBuPhenyl	-	-
10	435	Ph-NAr1 Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl	-	-
	436	Ph-NAr1 Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl	-	-
	437	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenyl
15	438	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	1-Naphthyl
	439	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	440	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	m-Tolyl
	441	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	tBuPhenyl
20	442	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	443	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl-
	444	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
25	445	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	446	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	447	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenyl
	448	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	1-Naphthyl
30	449	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	450	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	m-Tolyl
	451	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	tBuPhenyl
35	452	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	453	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	454	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
	455	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
40	456	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	457	Ph-NAr1 Ar2	H	Phenyl	Phenanthrenyl	-	-
	458	Ph-NAr1Ar2	Phenyl	Phenyl	Phenanthrenyl	-	-
45	459	Ph-NAr1 Ar2	1-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl	-	-
	460	Ph-NAr1 Ar2	2-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl	-	-
	461	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	Phenyl
	462	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	1-Naphthyl
50	463	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	464	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	m-Tolyl
	465	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	tBuPhenyl
55	466	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	467	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	468	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2		
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	
5	469	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	470	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	471	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	Phenyl
10	472	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	1-Naphthyl
	473	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	2-Naphthyl
	474	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	m-Tolyl
15	475	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	tBuPhenyl
	476	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	477	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	478	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
20	479	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	480	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	Phenyl	Phenanthrenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	481	Ph-NAr1 Ar2	H	1-Naphthyl	1-Naphthyl	-	-
25	482	Ph-NAr1Ar2	Phenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	-	-
	483	Ph-NAr1Ar2	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	-	-
	484	Ph-NAr1 Ar2	2-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	-	-
	485	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
30	486	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
	487	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
	488	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
35	489	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
	490	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	491	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	492	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
40	493	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	494	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	495	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
45	496	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
	497	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
	498	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	m-Totyl
	499	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
50	500	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
	501	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
	502	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
55	503	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
	504	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	1-Naphthyl	1-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
	505	Ph-NAr1Ar2	H	2-Naphthyl	2-Naphthyl	-	-

EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2	
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4
506	Ph-NAr1Ar2	Phenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	-	-
507	Ph-NAr1 Ar2	1-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	-	-
508	Ph-NAr1 Ar2	2-naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	-	-
509	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
510	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
511	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
512	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
513	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
514	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
515	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
516	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
517	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
518	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
519	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenyl
520	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	1-Naphthyl
521	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	2-Naphthyl
522	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	m-Tolyl
523	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	tBuPhenyl
524	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	Phenyl	Phenanthrenyl
525	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
526	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
527	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl
528	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	2-Naphthyl	2-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
529	Ph-NAr1 Ar2	H	m-Tolyl	m-Tolyl	-	-
530	Ph-NAr1Ar2	Phenyl	m-Tolyl	m-Tolyl	-	-
531	Ph-NAr1Ar2	1-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl	-	-
532	Ph-NAr1 Ar2	2-Naphthyl	m-Tolyl	m-Tolyl	-	-
533	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenyl
534	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	1-Naphthyl
535	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	2-Naphthyl
536	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	m-Tolyl
537	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	tBuPhenyl
538	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenanthrenyl
539	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
540	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
541	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl
542	Ph-NAr1 Ar2	NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl

EP 2 038 370 B1

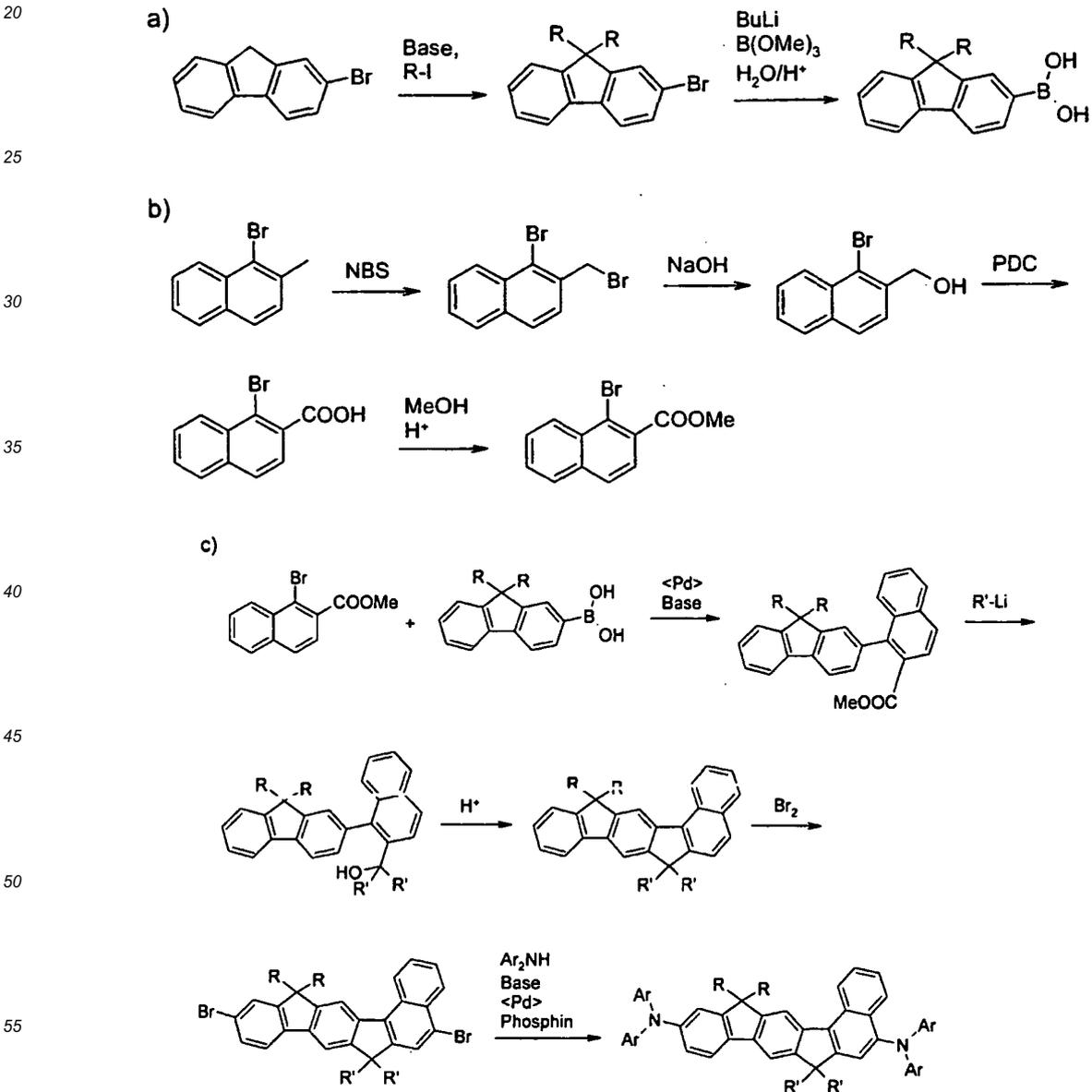
(fortgesetzt)

Nr.	R1	R2	R1		R2	
			Ar1	Ar2	Ar3	Ar4
543	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenyl
544	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	1-Naphthyl
545	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	2-Naphthyl
546	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	m-Tolyl
547	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	tBuPhenyl
548	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	Phenyl	Phenanthrenyl
549	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
550	Ph-NAr1 Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
551	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl	m-Tolyl
552	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	m-Tolyl	m-Tolyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
553	Ph-NAr1Ar2	H	tBuPhenyl	tBuPhenyl	-	-
554	Ph-NAr1Ar2	Phenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	-	-
555	Ph-NAr1Ar2	1-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	-	-
556	Ph-NAr1Ar2	2-Naphthyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	-	-
557	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenyl
558	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	1-Naphthyl
559	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	2-Naphthyl
560	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	m-Tolyl
561	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	tBuPhenyl
562	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
563	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
564	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
565	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
566	Ph-NAr1Ar2	NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl
567	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenyl
568	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	1-Naphthyl
569	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	2-Naphthyl
570	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	m-Tolyl
571	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	tBuPhenyl
572	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	Phenyl	Phenanthrenyl
573	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
574	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
575	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	m-Tolyl	m-Tolyl
576	Ph-NAr1Ar2	Ph-NAr3Ar4	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl	tBuPhenyl

[0028] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten dargestellt werden. So lassen sich die verschiedenen Grundgerüste beispielsweise durch Kupplung eines Fluorens mit einem Carbonyl-substituierten Naphthalin, bzw. Phenanthren, Addition eines Alkyl- bzw. Arylmetallerivats und säurekataly-

sierter Cyclisierung des entsprechenden tertiären Alkohols darstellen, wie in Schema 1 am Beispiel des Naphthalins gezeigt. Heteroanaloga lassen sich entsprechend durch Einsatz der entsprechenden heterocyclischen Verbindung, beispielsweise Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, etc. synthetisieren. Werden statt Naphthalin oder Phenanthren entsprechend funktionalisierte Heterocyclen eingesetzt, sind die heterocyclischen Grundgerüste zugänglich. Diese Grundgerüste lassen sich nach Standardmethoden funktionalisieren, beispielsweise durch Friedel-Crafts-Alkylierung oder -Acylierung. Weiterhin lassen sich die Grundgerüste nach Standardmethoden der organischen Chemie halogenieren. Je nach den gewählten Halogenierungsbedingungen erhält man selektiv die mono- oder die dihalogenierte Verbindung. So erhält man mit einem Äquivalent NBS selektiv die entsprechende monobromierte Verbindung, während mit zwei Äquivalenten Brom selektiv die entsprechende dibromierte Verbindung erhalten wird. Die bromierten oder iodierten Verbindungen stellen die Basis für weitere Funktionalisierungen dar. So können sie durch Suzuki-Kupplung mit Arylboronsäuren oder Arylboronsäurederivaten oder mit Organozinnverbindungen gemäß Stille zu erweiterten aromatischen Verbindungen umgesetzt werden. Durch Kupplung mit aromatischen oder aliphatischen Aminen gemäß Hartwig-Buchwald erhält man die entsprechenden Amine, wie in Schema 1 gezeigt. Weiterhin können sie via Lithiierung und Reaktion mit Elektrophilen wie Benzonitril und anschließender saurer Hydrolyse zu Ketonen oder mit Chlordiarylp-hosphinen und anschließender Oxidation zu Phosphinoxiden umgesetzt werden.

Schema 1



[0029] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Grundgerüste der Verbindungen durch Kupplung eines Fluorens, welches eine reaktive Gruppe trägt, mit einem Carbonyl-funktionalisierten Naphthalin oder Phenanthren, welches jeweils eine reaktive Gruppe trägt, gefolgt von Addition eines Alkyl- oder Arylmetallreagenz und säurekatalysierter Cyclisierungsreaktion. Als Kupplungsreaktion zwischen dem Fluoren und dem Naphthalin bzw. Phenanthren eignen sich insbesondere übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen, insbesondere Suzuki-Kupplung, so dass sich hier insbesondere die Kupplung eines Boronsäurederivats, beispielsweise eines Fluorenboronsäurederivats, mit einem Halogenderivat, beispielsweise einem Naphthalin- oder Phenanthrenhalogenderivat anbietet. Die reaktiven Gruppen sind also bevorzugt Halogen, insbesondere Brom, und Boronsäurederivate. Für die Addition des Alkyl- bzw. Arylmetallreagenzes eignen sich insbesondere Alkyl- bzw. Aryllithiumverbindungen und Grignardverbindungen.

[0030] Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (4) oder (5) durch Alkylierung oder Acylierung der entsprechenden nicht-funktionalisierten Verbindung oder durch Halogenierung der nicht-funktionalisierten Verbindung, gefolgt von Kupplung mit einem funktionalisierten Aromaten oder mit einem mono- oder disubstituierten Amin oder gefolgt von Metallierung und Reaktion mit Elektrophilen. Die Halogenierung ist bevorzugt eine Bromierung. Als Kupplungsreaktion zwischen dem Grundgerüst gemäß Formel (1), (2), (4) oder (5) und dem Arylsubstituenten eignen sich vor allen übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen, insbesondere Suzuki-Kupplung, so dass sich hier insbesondere die Kupplung eines Boronsäurederivats mit einem Halogenderivat anbietet. Als Kupplungsreaktion mit einem mono- oder disubstituierten Amin eignet sich insbesondere die palladiumkatalysierte Kupplung nach Hartwig-Buchwald.

[0031] Bei der Synthese können sowohl die 5-Ring/5-Ring-Derivate wie auch die 5-Ring/6-Ring-Derivate oder Mischungen dieser Verbindungen entstehen. Welche Isomere entstehen und in welchem Verhältnis sie entstehen, hängt von den exakten Synthesebedingungen ab. Falls Mischungen entstehen, können diese entweder getrennt und als Reinverbindungen weiterverarbeitet werden, oder sie können als Mischung eingesetzt werden.

[0032] Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, 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.

[0033] Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt.

[0034] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

[0035] Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung enthält.

[0036] 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, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten und/oder Charge-Generation Layers (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer). Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

[0037] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine organische Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung 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 erfindungsgemäße Verbindung 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.

[0038] In einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Hostmaterial für einen fluoreszierenden Dotanden eingesetzt. In diesem Fall sind bevorzugt ein oder mehrere Substituenten R¹ aus einfachen oder kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen gewählt, insbesondere Phenyl, o-, m- oder p-Biphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Anthryl, insbesondere Phenylanthryl oder 1- oder 2-Naphthylanthryl, 2-Fluorenyl und 2-Spirobifluorenyl,

welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein können. Dies gilt insbesondere für die Reste R¹ an den Strukturen gemäß Formel (7a) bis (14a) und (19a) bis (26a).

[0039] Unter einem Hostmaterial wird in einem System aus Host und Dotand diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einem Host und mehreren Dotanden wird als Host diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der Mischung ist.

[0040] Der Anteil des Hostmaterials gemäß Formel (1), (2), (4) oder (5) in der emittierenden Schicht beträgt zwischen 50.0 und 99.9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Gew.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Gew.-%.

[0041] Bevorzugte Dotanden in fluoreszierenden Vorrichtungen sind gewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine Styrylgruppe und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält, davon bevorzugt mindestens ein kondensiertes Ringsystem mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch an der Doppelbindung oder an den Aromaten weiter substituiert sein können. Beispiele für derartige Dotanden sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder weitere Dotanden, die beispielsweise in WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389 und in den nicht offen gelegten Patentanmeldungen DE 102005058543.4 und DE 102006015183.6 beschrieben sind. Weiterhin sind Verbindungen gemäß WO 06/122630 und gemäß der nicht offen gelegten Patentanmeldung DE 102006025846.0 als Dotanden bevorzugt.

[0042] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrix für phosphoreszierende Dotanden eingesetzt. In diesem Fall enthalten bevorzugt ein oder mehrere Substituenten R¹ und/oder Brücken X mindestens eine Gruppe C=O und/oder SO₂, und/oder ein oder mehrere Substituenten R¹ enthalten mindestens eine Gruppe P(=O). Besonders bevorzugt sind diese Gruppen direkt an die erfindungsgemäße zentrale Einheit gebunden und enthalten weiterhin besonders bevorzugt noch einen bzw. im Fall des Phosphinoxids zwei weitere aromatische Substituenten. Dies gilt insbesondere für die Reste R¹ an den Strukturen gemäß Formel (7a) bis (14a) und (19a) bis (26a).

[0043] In phosphoreszierenden Vorrichtungen ist der Dotand bevorzugt ausgewählt aus der Klasse der Metallkomplexe, enthaltend mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80. Bevorzugt werden Metallkomplexe verwendet, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, insbesondere Iridium. Generell eignen sich hierfür phosphoreszierende Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik verwendet werden.

[0044] In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als emittierende Materialien eingesetzt. Die Verbindungen sind insbesondere dann als emittierende Verbindungen geeignet, wenn mindestens ein Substituent R¹ mindestens eine Vinylaryl-Einheit, mindestens eine Vinylarylamin-Einheit und/oder mindestens eine Arylamino-Einheit enthält. Bevorzugte Arylaminoeinheiten sind die Gruppen der vorne abgebildeten Formeln (29) und (30). Dies gilt insbesondere für die Reste R¹ an den Strukturen gemäß Formel (7a) bis (14a) und (19a) bis (26a). Besonders bevorzugte Dotanden sind solche, in welchen entweder zwei Reste R¹ für Gruppen der Formel (29) oder (30) stehen oder in welchen ein Rest R¹ für eine Gruppe der Formel (29) oder (30) steht und die anderen Reste R¹ für H stehen.

[0045] Der Anteil der erfindungsgemäßen Verbindung in der Mischung der emittierenden Schicht beträgt zwischen 0.1 und 50.0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Gew.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Hostmaterials zwischen 50.0 und 99.9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Gew.-%.

[0046] Als Hostmaterialien kommen hierfür Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 06/048268) oder der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 06/117052). Weiterhin kommen als Hostmaterialien auch die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen in Frage. Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind außer den erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend

Naphthalin, Anthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Hostmaterialien sind außer den erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll

5 eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.
[0047] In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochtransportmaterial bzw. als Lochinjektionsmaterial eingesetzt. Die Verbindungen sind dann bevorzugt mit mindestens einer Gruppe $N(Ar)_2$ substituiert, bevorzugt mit mindestens zwei Gruppen $N(Ar)_2$. Die Gruppen $N(Ar)_2$ sind bevorzugt ausgewählt aus den oben beschriebenen Formeln (29) oder (30). Dies gilt insbesondere für die Reste R^1 an den
 10 Strukturen gemäß Formel (7a) bis (14a) und (19a) bis (26a). Die Verbindung wird bevorzugt in einer Lochtransport- bzw. in einer Lochinjektionsschicht 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. Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochtransport- bzw. als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-
 15 Verbindungen dotiert werden, beispielsweise mit F_4 -TCNQ oder mit Verbindungen, wie in EP1476881 oder EP 1596445 beschrieben.

[0048] In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterial eingesetzt. Hier ist es bevorzugt, wenn ein oder mehrere Substituenten R^1 mindestens eine Einheit $C=O$, $P(=O)$ und/oder SO_2 enthalten. Weiterhin ist es hier bevorzugt, wenn ein oder mehrere Substituenten R^1
 20 einen elektronenarmen Heterocyclus enthalten, wie beispielsweise Imidazol, Pyrazol, Thiazol, Benzimidazol, Benzothiazol, Triazol, Oxadiazol, Benzothiadiazol, Phenanthrolin, etc. Besonders bevorzugt sind diese Gruppen direkt an die erfindungsgemäße zentrale Einheit gebunden und enthalten weiterhin besonders bevorzugt noch einen bzw. im Fall des Phosphinoxids zwei weitere aromatische Substituenten. Dies gilt insbesondere für die Reste R^1 an den Strukturen gemäß Formel (7a) bis (14a) und (19a) bis (26a). Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn die Verbindung mit Elektro-
 25 nendonorverbindungen dotiert ist.

[0049] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

[0050] 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 Trägergas-Sublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

[0051] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

[0052] Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen ein tieferes LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) auf als Verbindungen, welche üblicherweise gemäß dem Stand der Technik verwendet werden, und sind dadurch leichter reduzierbar. Daraus resultiert eine verbesserte Elektroneninjektion und damit eine Verringerung der Betriebs-
 45 spannung.

2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere solche, die mit Diarylamino-substituenten substituiert sind, weisen sehr gute blaue Farbkoordinaten auf und eignen sich daher sehr gut als blaue Emitter.

3. Die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten OLEDs weisen eine gute Ladungsbalance auf, was in niedrigen Betriebsspannungen resultiert.

4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe thermische Stabilität auf und lassen sich unzersetzt sublimieren. Außerdem zeigen die Verbindungen eine geringere Verdampfungstemperatur als aromatische Verbindungen im gleichen Molekulargewichtsbereich, welche symmetrisch aufgebaut sind.

5. Die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten OLEDs weisen eine sehr hohe Lebensdauer auf.

6. Die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten OLEDs weisen eine sehr hohe Quanteneffizienz auf.

[0053] Im vorliegenden Anmeldetext wird auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Bezug auf OLEDs und PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in anderen elektronischen Vorrichtungen einzusetzen, z. B. in 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.

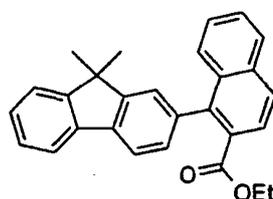
[0054] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1: 1,2-Benzo-3,8-bis-(N,N-diphenylamino)-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2.b]fluoren

a) 1-(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-naphthalin-2-carbonsäure-ethylester

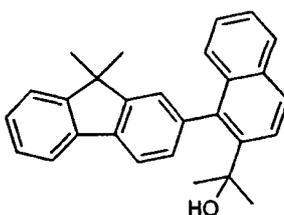
[0055]



[0056] 86.3 g (362.55 mmol) 9,9'-Dimethylfluoren-2-boronsäure, 92 g (329.59 mol) 2-Carboxyethyl-bromnaphthalin und 159.4 g (692 mmol) Tri-Kaliumphosphat Monohydrat werden in 450 mL Toluol, 230 mL Dioxan und 700 mL Wasser suspendiert, 6.0 g (19.8 mmol) Tris-o-tolylphosphin, gefolgt von 740 mg (3.3 mmol) Palladiumacetat zugegeben und das Gemisch 4 h zum Sieden erhitzt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Kieselgel filtriert und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 100.6 g (78 %) farbloser Feststoff.

b) 2-[1-(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-naphthalin-2-yl]-propan-2-ol

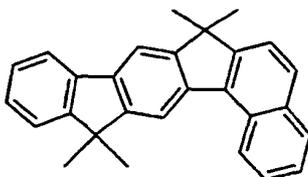
[0057]



[0058] 100.6 g 1-(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)naphthalin-2-carbonsäureethylester (256 mmol) werden in 1000 mL getrocknetem THF vorgelegt, 510 mL einer 1.5 M Methyllithium-Lösung in Diethylether bei -70 °C zugetropft und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung werden 100 mL Eiswasser gefolgt von 300 mL 50%iger Essigsäure zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingengt. Der verbliebene farblose Feststoff wird zweimal aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 82 g (85 %) farblose Kristalle.

c) 1,2-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

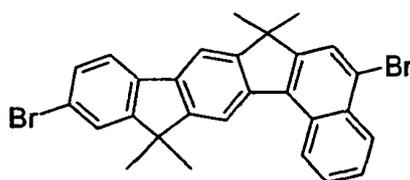
[0059]



10 **[0060]** 97 g 2-[1-(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-naphthalin-2-yl]-propan-2-ol (256 mmol) werden in 750 mL Dichlormethan gelöst, auf 5 °C gekühlt und bei dieser Temperatur eine Mischung von 75 mL Methansulfonsäure und 100 g Polyphosphorsäure zugegeben. Nach 2 h bei 5 °C werden 300 mL Ethanol zugetropft und das Reaktionsgemisch 10 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält isomerenreines Benzindenofluoren als farblose Kristalle (70 g, 76 %).

15 **d) 1,2-Benzo-3,8-dibrom-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno-[1,2-b]fluoren**

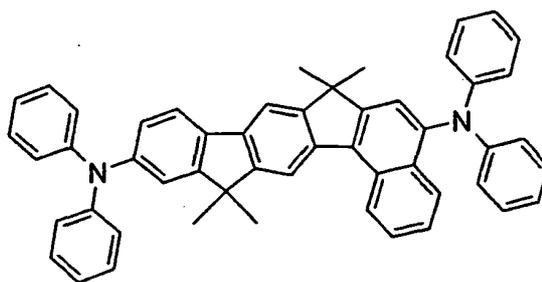
[0061]



30 **[0062]** 20.9 g (58 mmol) 1,2-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno-[1,2-b]fluoren werden in 600 mL Dichlormethan suspendiert, auf 5 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 6.5 mL (128 mmol) Brom in 50 mL Dichlormethan zugetropft. Nach 6 h werden 200 mL Ethanol zugegeben, 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der Niederschlag abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 27 g (90 %) des Dibromids mit einer Reinheit von > 99 % (RP-HPLC).

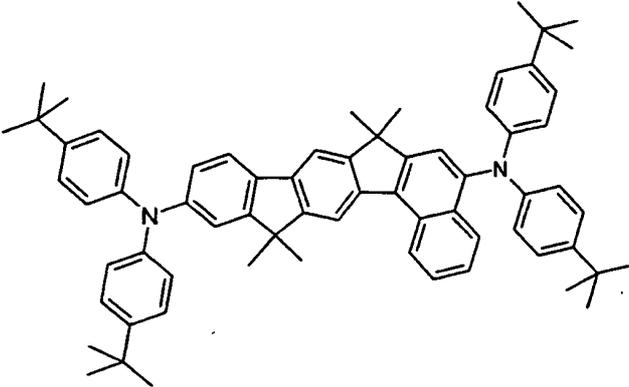
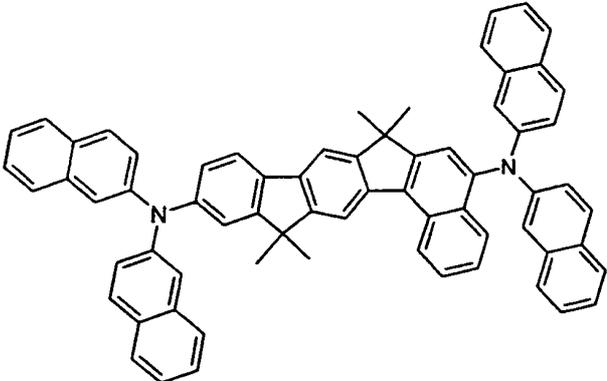
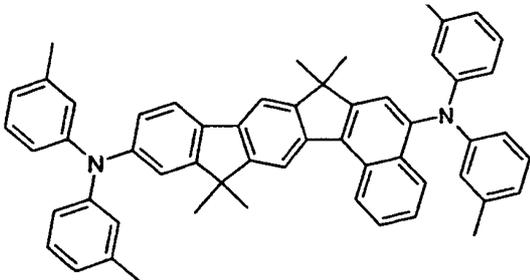
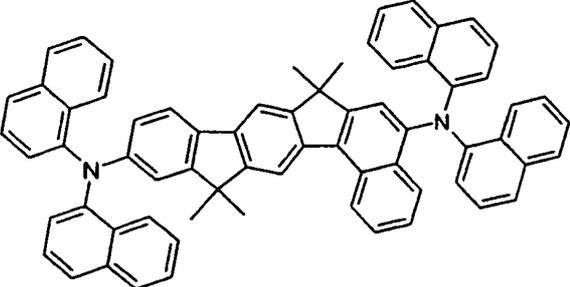
e) 1,2-Benzo-3,8-bis-(N,N-diphenylamino)-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

35 **[0063]**



50 **[0064]** 26.4 g (51 mmol) 1,2-Benzo-3,8-dibrom-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren und 22.6 g (133 mmol) Diphenylamin werden in 200 mL getrocknetem Toluol gelöst, mit N₂ gesättigt, anschließend 1 mL (4 mmol) Tri-tert-butylphosphin, gefolgt von 450 mg (2 mmol) Palladiumacetat sowie 14.6 g (153 mmol) Natrium-tert butylat zugegeben. Das Gemisch wird 3 h zum Sieden erhitzt, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, filtriert und einrotiert. Nach sechsmaliger Umkristallisation aus Toluol und zweimaliger Sublimation (2 x 10⁻⁵ mbar/340 °C) erhält man 12 g (68 %) des Diamins in Form eines gelben Pulvers mit einer Reinheit von > 99.9 % (RP-HPLC). Die Verbindung weist ausgezeichnete thermische Stabilität auf. Bei der Sublimation lässt sich keine Zersetzung beobachten.

55 **[0065]** In Analogie zum oben beschriebenen Verfahren werden folgende Verbindungen synthetisiert (alle Reinheiten > 99.9 %, Ausbeuten nach zweimaliger Sublimation):

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute (%)
2		69
3		54
4		77
5		79

5

10

15

20

25

30

35

40

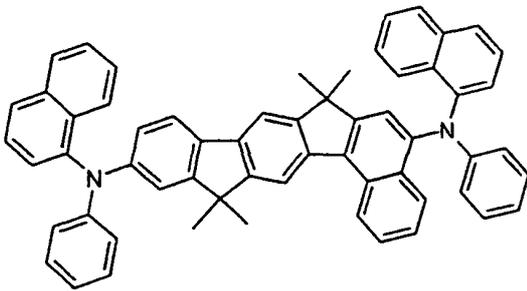
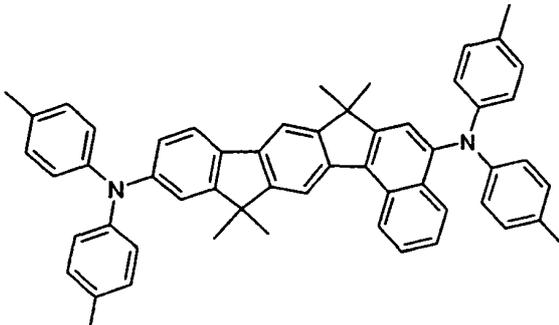
45

50

55

EP 2 038 370 B1

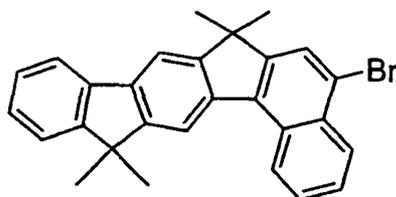
(fortgesetzt)

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute (%)
6		84
7		82

Beispiel 8: 1,2-Benzo-3-[-9-{-10-(2-naphthyl)}-anthryl]-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

a) 1,2-Benzo-3-brom-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno(1,2-b]fluoren

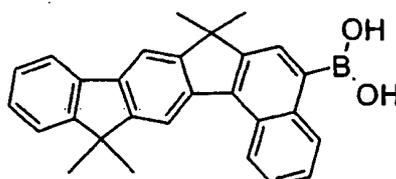
[0066]



[0067] 15.5 g (43 mmol) 1,2-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno-[1,2-b]fluoren werden in 350 mL THF gelöst, 8.4 g (47.3 mmol) NBS zugegeben und 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Ethanol/Wasser (1 : 1) ausgekocht, der Feststoff abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Es verbleiben 15.4 g (82 %) Monobromid als farbloses Pulver.

b) 1,2-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren-3-boronsäure

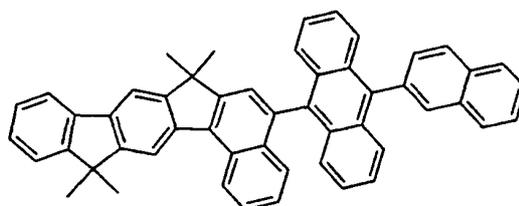
[0068]



[0069] 14 g (32 mmol) 1,2-Benzo-3-brom-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren werden in 150 mL trockenem Diethylether suspendiert, bei -70 °C 21 mL (42 mmol) einer 2 M Lösung von *n*-Butyllithium in Cyclohexan zugegeben, 1 h bei dieser Temperatur gerührt, 8,8 mL (79 mmol) Trimethylborat zugetropft und auf Raumtemperatur kommen gelassen. Nach wässriger Aufarbeitung, Trocknen der organischen Phase und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 12,5 g (96 %) der Boronsäure als farblosen Schaum, der ohne weitere Reinigung umgesetzt wird.

c) 1,2-Benzo-3-[9-(10-(2-naphthyl))-anthryl]-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

[0070]



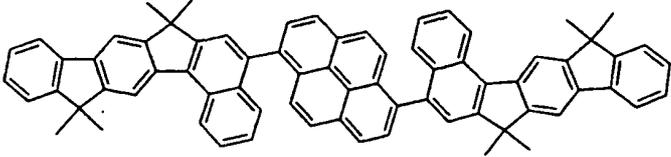
[0071] Eine Mischung aus 11,3 g (30 mmol) 9-Brom-10-(2-naphthyl)-anthracen, 12,5 g (31 mmol) 1,2-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno-[1,2-b]fluoren-3-boronsäure und 13,1 g (62 mmol) Tri-Kaliumphosphat Trihydrat in 40 mL Toluol, 20 mL Dioxan und 60 mL Wasser wird 30 min mit N₂ gesättigt, 1,1 g (4 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, sowie 132 mg (1 mmol) Palladiumacetat zugegeben und das Gemisch 4 h zum Sieden erhitzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen, filtriert und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Nach sechsmaliger Umkristallisation aus Dioxan und zweimaliger Sublimation (2 x 10⁻⁵ mbar/380 °C) erhält man 12 g (62 %) der Zielverbindung in Form eines blassgelben Pulvers mit einer Reinheit von > 99,9 % (RP-HPLC). Die Verbindung weist ausgezeichnete thermische Stabilität auf. Bei der Sublimation lässt sich keine Zersetzung beobachten.

[0072] In Analogie zum oben beschriebenen Verfahren werden folgende Verbindungen synthetisiert (alle Reinheiten > 99,9 %, Ausbeuten nach zweimaliger Sublimation):

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute (%)
9		58
10		62
11		71

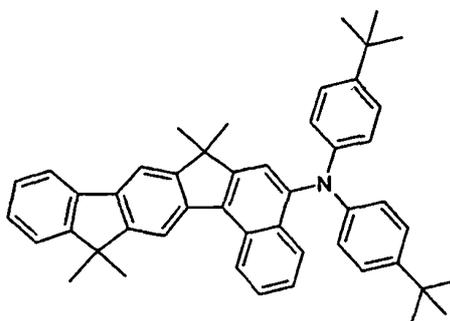
EP 2 038 370 B1

(fortgesetzt)

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute (%)
12		66

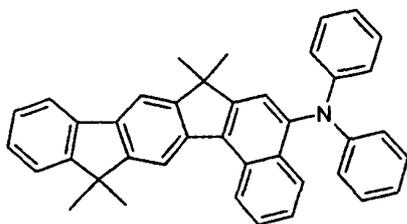
Beispiel 13: 1,2-Benzo-3-(N,N-bis-4-*tert*-butylphenylamino)-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

[0073]



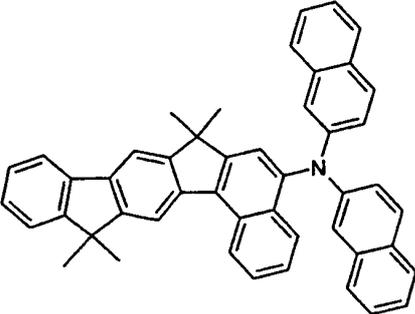
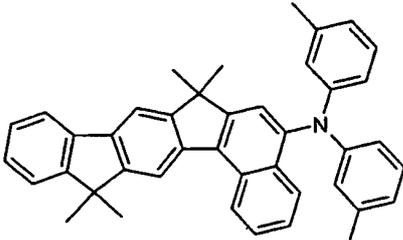
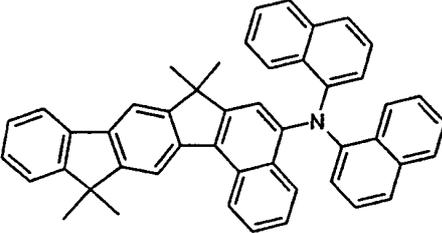
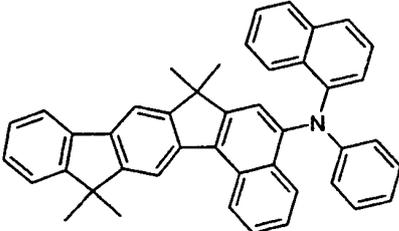
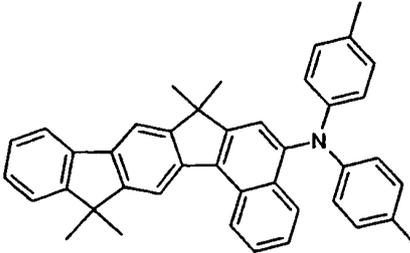
[0074] 23.1 g (53 mmol) 1,2-Benzo-3-brom-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren und 19.2 g (68 mmol) Di-*tert*-butylphenylamin werden in 100 mL getrocknetem Toluol gelöst, mit N₂ gesättigt, anschließend 0.5 mL (2 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin, gefolgt von 240 mg (1 mmol) Palladiumacetat sowie 8.6 g (89 mmol) Natrium-*tert*-butylat zugegeben. Das Gemisch wird 3 h zum Sieden erhitzt, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, filtriert und einrotiert. Nach viermaliger Umkristallisation aus *i*-PrOH erhält man 24 g (71 %) des Amins in Form eines gelben Pulvers mit einer Reinheit von > 99.9 % (RP-HPLC). Die Verbindung weist ausgezeichnete thermische Stabilität auf. Bei der Sublimation lässt sich keine Zersetzung beobachten.

[0075] In Analogie zum oben beschriebenen Verfahren werden folgende Verbindungen synthetisiert (alle Reinheiten > 99.9 %, Ausbeuten nach zweimaliger Sublimation):

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute (%)
14		82

EP 2 038 370 B1

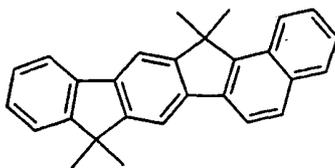
(fortgesetzt)

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute (%)
15		74
16		78
17		66
18		63
19		74

Beispiel 20: 3',8-Bis(diphenylamino)-3,4-benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

a) 3,4-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

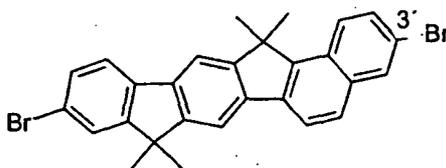
[0076]



[0077] Diese Verbindung wird analog zur Synthese von 1,2-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren (Beispiel 1c) aus 9,9'-Dimethylfluoren-2-boronsäure und 1-Carboxyethyl-2-bromnaphthalin hergestellt.

b) 3',8-Dibrom-3,4-benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

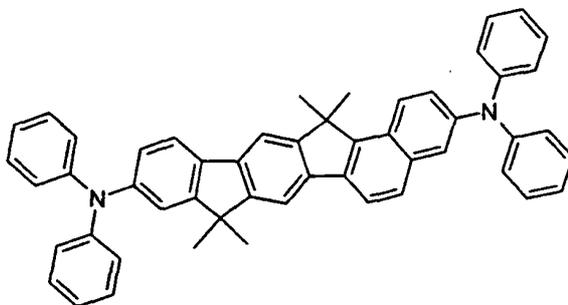
[0078]



[0079] Die Verbindung wird analog zur Synthese von 1,2-Benzo-3,8-dibrom-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren (Beispiel 1d), ausgehend von 3,4-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren hergestellt.

c) 3',8-Bis(diphenylamino)-3,4-benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

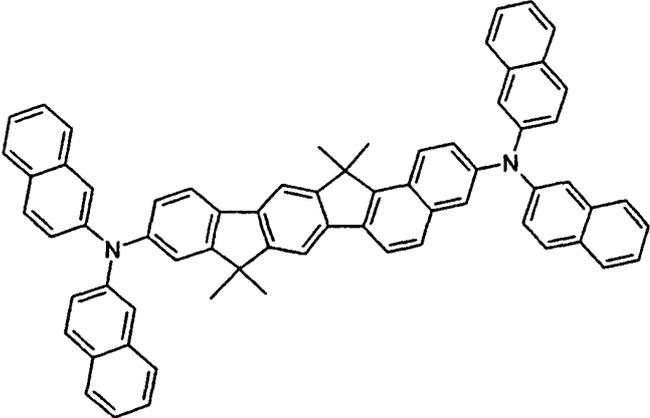
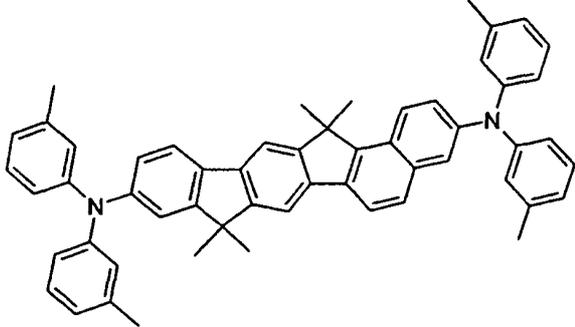
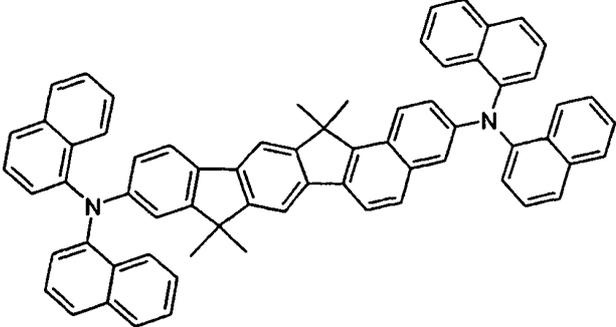
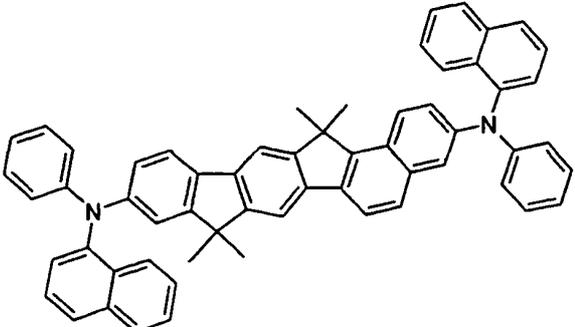
[0080]



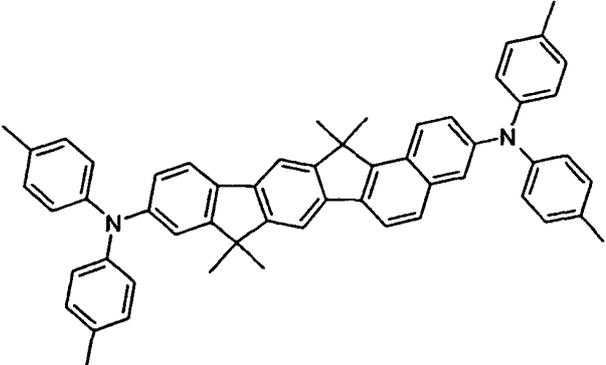
[0081] Die Verbindung wird in Analogie zu dem im Beispiel 13 beschriebenen Verfahren synthetisiert. Ausbeute: 77 % in einer Reinheit von > 99.9 % nach zweimaliger Sublimation. Die Verbindung weist ausgezeichnete thermische Stabilität auf. Bei der Sublimation lässt sich keine Zersetzung beobachten.

[0082] In Analogie zu Beispiel 20 werden folgende Verbindungen synthetisiert (alle Reinheiten > 99.9 %, Ausbeuten nach zweimaliger Sublimation):

EP 2 038 370 B1

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute (%)
21		75
22		73
23		54
24		44

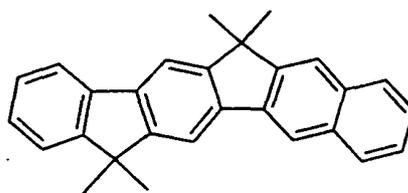
(fortgesetzt)

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute (%)
25		55

Beispiel 26: 2',8-Bis(diphenylamino)-2,3-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

a) 2,3-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

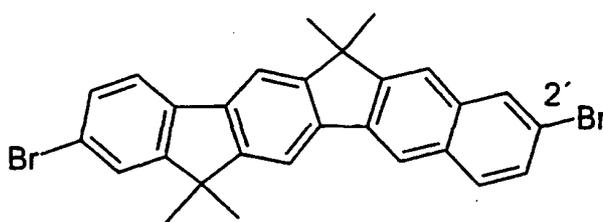
[0083]



[0084] Diese Verbindung wird analog zur Synthese von 1,2-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren (Beispiel 1c) aus 9,9'-Dimethylfluoren-2-boronsäure und 3-Carboxyethyl-2-bromnaphthalin hergestellt.

b) 2',8-Dibrom-2,3-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

[0085]

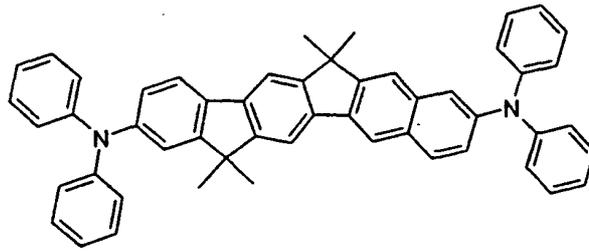


[0086] Die Verbindung wird analog zur Synthese von 1,2-Benzo-3,8-dibrom-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren (Beispiel 1d), ausgehend von 2,3-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren hergestellt.

c) 2',8-Bis(diphenylamino)-2,3-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

[0087]

5



10

[0088] Diese Verbindung wird in Analogie zum im Beispiel 13 beschriebenen Verfahren synthetisiert. Ausbeute: 74 % in einer Reinheit von > 99.9 % nach zweimaliger Sublimation. Die Verbindung weist ausgezeichnete thermische Stabilität auf. Bei der Sublimation lässt sich keine Zersetzung beobachten.

15

[0089] In Analogie zum im Beispiel 25 beschriebenen Verfahren werden folgende Verbindungen synthetisiert (alle Reinheiten > 99.9 %, Ausbeuten nach zweimaliger Sublimation):

20

25

30

35

40

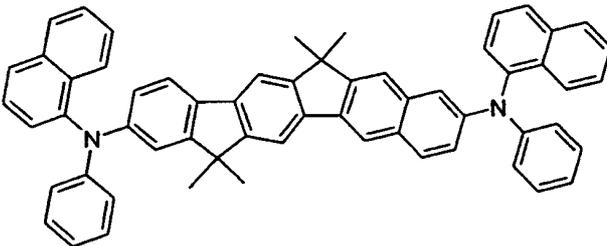
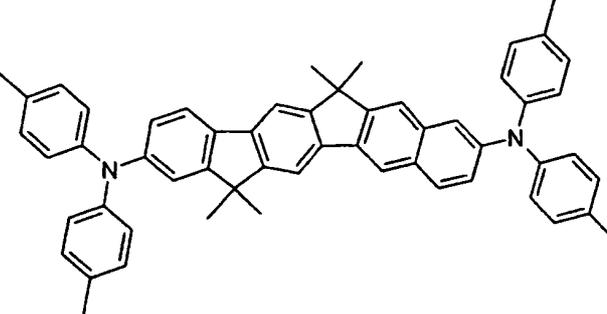
45

50

55

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute (%)
27		68
28		54
29		57

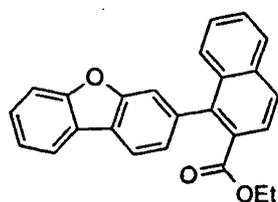
(fortgesetzt)

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute (%)
30		79
31		81

Beispiel 32: 1,2-Benzo-3-(N,N-bis-4-tert-butylphenylamino)-6,6,dimethyl-12,12-oxa-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

a) 1-(Dibenzofuran-2-yl)-naphthalin-2-carbonsäureethylester

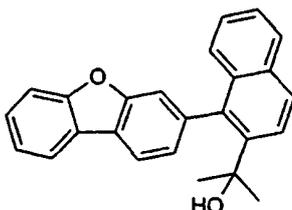
[0090]



[0091] Durchführung analog Beispiel 1a). Anstelle von 86.3 g (362 mmol) 9,9'-Dimethylfluoren-2-boronsäure werden 42.4 g (200 mmol) Dibenzofuran-2-boronsäure eingesetzt, die Molmenge der anderen Reagenzien wird entsprechend angepasst. Ausbeute: 60.8 g (83 %) farbloser Feststoff.

b) 2-[1-(Dibenzofuran-2-yl)-naphthalin-2-yl]-propan-2-ol

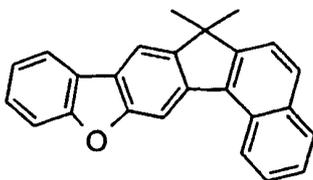
[0092]



[0093] Durchführung analog Beispiel 1b). Anstelle von 100.6 g (256 mmol) 1-(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-naphthalin-2-carbonsäureethylester werden 55.0 g (150 mmol) 1-(Dibenzofuran-2-yl)-naphthalin-2-carbonsäureethylester eingesetzt, die Molmenge der anderen Reagenzien wird entsprechend angepasst. Ausbeute: 41.8 g (79 %) farbloser Feststoff.

c) 1,2-Benzo-6,6-dimethyl-12,12-oxa-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

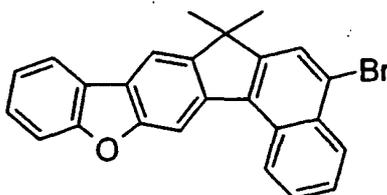
[0094]



[0095] Durchführung analog Beispiel 1c). Anstelle von 97 g (256 mmol) 2-[1-(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-naphthalin-2-yl]-propan-2-ol werden 39.8 g (113 mmol) 2-[1-(Dibenzofuran-2-yl)-naphthalin-2-yl]-propan-2-ol eingesetzt, die Molmenge der anderen Reagenzien wird entsprechend angepasst. Ausbeute: 29.1 g (77 %) farblose Kristalle.

d) 1,2-Benzo-3-brom-6,6-dimethyl-12,12-oxa-6,12-dihydro-indeno[1,2b]fluoren

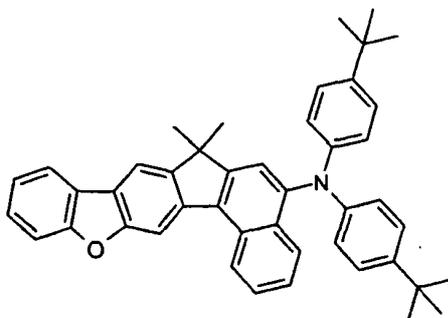
[0096]



[0097] Durchführung analog Beispiel 8a). An Stelle von 15.5 g (43 mmol) 1,2-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren werden 20.1 g (60 mmol) 1,2-Benzo-6,6-dimethyl-12,12-oxa-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren eingesetzt, die Molmenge der anderen Reagenzien wird entsprechend angepasst. Die Reaktion wird in DMF bei 40 °C durchgeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Ethanol/Wasser (1 : 1) ausgekocht, der Feststoff abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet und anschließend zweimal aus DMF umkristallisiert. Es verbleiben 13.9 g (56 %) Monobromid als farblose Kristalle.

e) 1,2-Benzo-3-(N,N-bis-4-tert-butylphenylamino)-6,6-dimethyl-12,12-oxa-6,12-dihydro-indeno[11,2-b]fluoren

[0098]

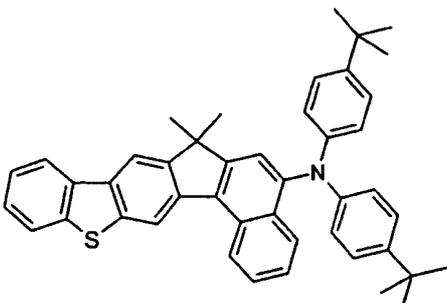
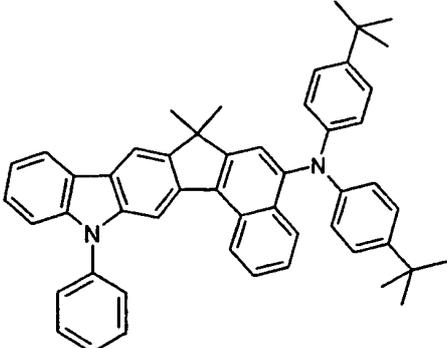


[0099] Durchführung analog Beispiel 13. An Stelle von 23.1 g (53 mmol) 1,2-Benzo-3-brom-6,6,12,12-tetramethyl-

EP 2 038 370 B1

6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren werden 10.3 g (25 mmol) 1,2-Benzo-3-brom-6,6,dimethyl-12,12-oxa-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren eingesetzt, die Molmenge der anderen Reagenzien wird entsprechend angepasst. Reinigung durch fünfmalige Umkristallisation aus DMF und zweimalige Sublimation ($T = 315\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$) ergibt 9,8 g (64 %) eines gelben Pulvers mit einer Reinheit von $> 99.8\%$ (RP-HPLC). Die Verbindung weist ausgezeichnete thermische Stabilität auf. Bei der Sublimation lässt sich keine Zersetzung beobachten.

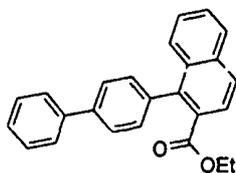
[0100] In Analogie zum oben beschriebenen Verfahren werden folgende Verbindungen synthetisiert (alle Reinheiten $> 99.9\%$, Ausbeuten nach zweimaliger Sublimation). Dabei kommen anstelle von Dibenzofuran-3-boronsäure die Dibenzothiophen-2-boronsäure bzw. die N-Phenylcarbazol-2-boronsäure zum Einsatz.

Beispiel Nr.	Struktur	Ausbeute letzte Stufe (%)
33		78
34		51

Beispiel 35 (Referenzbeispiel): 1,2-Benzo-3-(1-naphthyl)-6,6,dimethyl-12,12-mesitylboranyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

a) 1-Biphenyl-4-yl-naphthalin-2-carbonsäureethylester

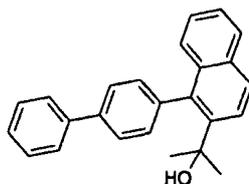
[0101]



[0102] Durchführung analog zu Beispiel 1a). Anstelle von 86.3 g (362 mmol) 9,9'-Dimethylfluoren-2-boronsäure werden 39.6 g (200 mmol) Biphenyl-4-boronsäure eingesetzt, die Molmenge der anderen Reagenzien wird entsprechend angepasst. Ausbeute: 67.2 g (95 %) farbloser Feststoff.

b) 2-[1-Biphenyl-4-yl-naphthalin-2-yl]-propan-2-ol

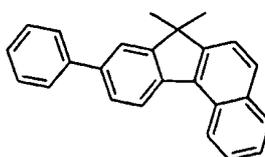
[0103]



5
 10 **[0104]** Durchführung analog zu Beispiel 1b). Anstelle von 100.6 g (256 mmol) 1-(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-naphthalin-2-carbonsäureethylester werden 52,9 g (150 mmol) 1-Biphenyl-4-yl-naphthalin-2-carbonsäureethylester eingesetzt, die Molmenge der anderen Reagenzien wird entsprechend angepasst. Ausbeute: 36.0 g (71 %) farbloser Feststoff.

c) 7,7-Dimethyl-9-phenyl-7H-benzo[c]fluoren

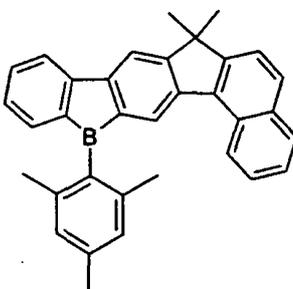
15 **[0105]**



20
 25 **[0106]** Durchführung analog Beispiel 1c). Anstelle von 97 g (256 mmol) 2-[1-(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-naphthalin-2-yl]-propan-2-ol werden 35.0 g (103 mmol) 2-[1-Biphenyl-4-yl-naphthalin-2-yl]-propan-2-ol eingesetzt, die Molmenge der anderen Reagenzien wird entsprechend angepasst. Ausbeute: 26.5 g (80 %) farblose Kristalle.

d) 1,2-Benzo-6,6-dimethyl-12,12-mesitylboranyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

30 **[0107]**

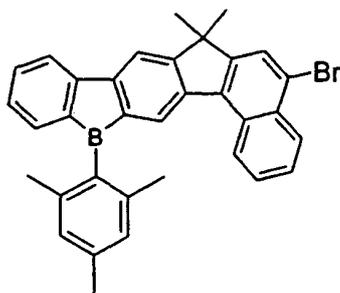


35
 40
 45 **[0108]** Eine Lösung von 16.0 g (50 mmol) 7,7-Dimethyl-9-phenyl-7H-benzo[c]-fluoren in 300 ml Cyclohexan wird unter guten Rühren mit 30.0 ml (200 mmol) N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin und dann mit 44.0 ml (110 mmol) n-Butyllithium (2.5 molar in n-Hexan) versetzt und 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf -78 °C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 21.8 g (130 mmol) Difluormesitylboran in 50 ml Toluol versetzt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gibt man 500 ml entgastes Wasser zu, trennt die organische Phase ab, trocknet über Magnesiumsulfat und engt die organische Phase zur Trockene ein. Der Feststoff wird dreimal aus Toluol / n-Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 19.7 g (88 %) farbloser Feststoff.

e) 1,2-Benzo-3-brom-6,6-dimethyl-12,12-mesitylboranyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

50 **[0109]**

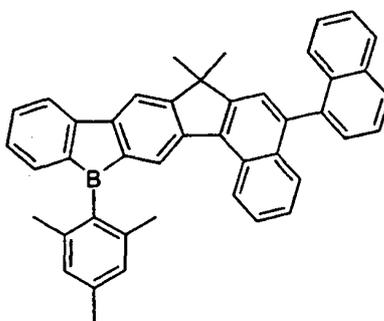
55



[0110] Durchführung analog zu Beispiel 32d). Anstelle von 20.0 g (60 mmol) 1,2-Benzo-6,6-dimethyl-12,12-oxa-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren werden 11.2 g (25 mmol) 1,2-Benzo-6,6-dimethyl-12,12-mesitylboranyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren eingesetzt, die Molmenge der anderen Reagenzien wird entsprechend angepasst. Ausbeute: 9.8 g (74 %) farblose Kristalle.

f) 1,2-Benzo-3-(naphth-1-yl)-6,6-dimethyl-12,12-mesitylboranyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren

[0111]



[0112] Durchführung analog zu Beispiel 8c). Anstelle von 11.3 g (30 mmol) 9-Brom-(2-naphthyl)-anthracen werden 5.3 g (10 mmol) 1,2-Benzo-3-brom-6,6-dimethyl-12,12-mesitylboranyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren und an Stelle von 12.5 g (31 mmol) 1,2-Benzo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren-3-boronsäure werden 2.1 g (12 mmol) Naphthalin-1-boronsäure eingesetzt, die Molmenge der anderen Reagenzien wird bezogen aus das Bromid entsprechend angepasst. Viermalige Umkristallisation aus DMF und anschließende zweimalige Sublimation (T = 280 °C, p = 2 x 10⁻⁵ mbar) ergibt 3.1 g (54 %) eines farblosen Pulvers mit einer Reinheit von > 99.9 % nach (RP-HPLC). Die Verbindung weist ausgezeichnete thermische Stabilität auf. Bei der Sublimation lässt sich keine Zersetzung beobachten.

Beispiel 36: Herstellung der OLEDs

[0113] Die Herstellung von OLEDs erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepasst wird.

[0114] In den folgenden Beispielen 37 bis 49 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplatten, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) beschichtet sind, bilden die Substrate der OLEDs. Zur verbesserten Prozessierung wird 20 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen)) auf das Substrat aufgebracht. Die OLEDs bestehen aus folgender Schichtenfolge: Substrat / PEDOT / Lochtransportschicht (HTM1) 60 nm / Emissionsschicht (EML) 30 nm / Elektronentransportschicht (ETM) 20 nm und abschließend eine Kathode. Die Materialien bis auf PEDOT werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus einem Matrixmaterial (Host) und einem Dotierstoff (Dotand), der durch Coverdampfung dem Host beigemischt wird. Die Kathode wird durch eine 1 nm dünne LiF-Schicht und einer darauf abgeschiedenen 150 nm Al-Schicht gebildet. Die Tabelle 2 zeigt die chemischen Strukturen der zum Aufbau der OLEDs verwendeten Materialien.

[0115] Diese OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die

Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit von 4000 cd/m² auf die Hälfte gesunken ist.

[0116] In Tabelle 3 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 37 bis 49) zusammengefasst. Als erfindungsgemäße Dotanden bzw. Hostmaterialien werden die Verbindungen der Beispiele 1, 4, 6, 7, 8, 13 und 16 verwendet. Als Vergleichsbeispiele wird der Dotand D1 und das Hostmaterial H1 gemäß dem Stand der Technik verwendet.

5

Tabelle 2: Chemische Strukturen der verwendeten Materialien

10

15

20

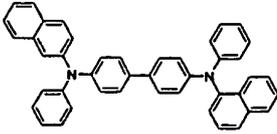
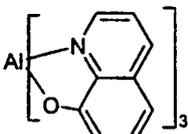
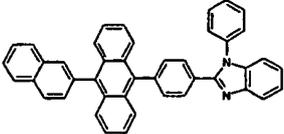
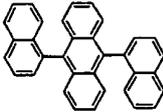
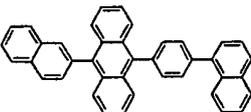
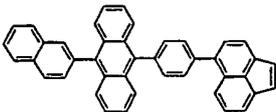
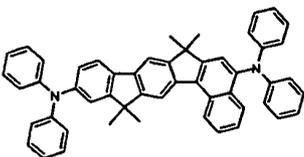
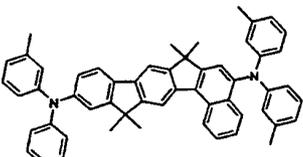
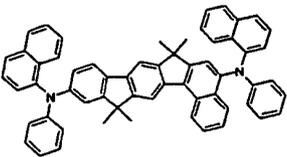
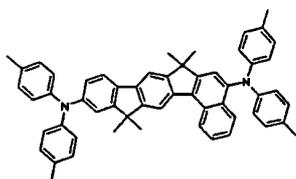
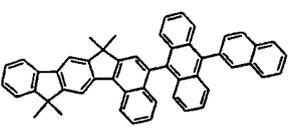
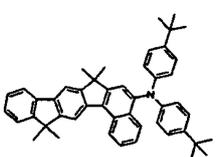
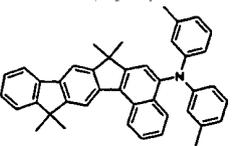
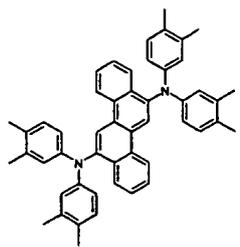
25

30

35

40

45

		
HTM1	ETM1	ETM2
		
H1	H2	H3
		
Bsp. 1	Bsp. 4	Bsp. 6
		
Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 13
		
Bsp. 16	D1	

50

[0117] Wie man aus den in Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnissen erkennen kann, führen erfindungsgemäße OLEDs zu einer deutlich verbesserten Lebensdauer im Vergleich zu OLEDs gemäß dem Stand der Technik. Weiterhin erhält man bei tiefer blauen Farbkoordinaten eine vergleichbare oder höhere Effizienz im Vergleich zum Stand der Technik.

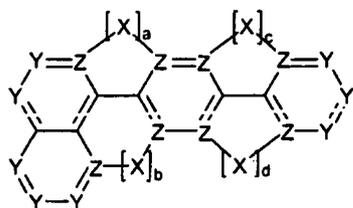
55

Tabelle 3: Ergebnisse der OLEDs

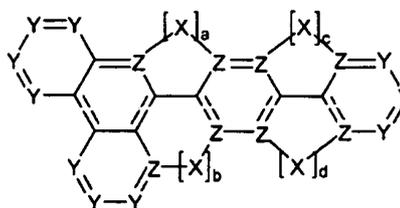
Beispiel	EML	ETM	Max. Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000cd/m ²	CIE	Lebensdauer (h) bei 4000 cd/m ²
37 (Vergleich)	H1 + 5% D1	ETM1	6.5	5.8	x=0.14/ y=0.19	450
38	H1 + 5% Bsp. 1	ETM1	6.8	5.8	x=0.15/ y=0.16	660
39	H2 + 5% Bsp. 1	ETM1	6.9	5.7	x=0.16/ y=0.17	700
40	H3 + 5% Bsp. 1	ETM1	6.8	5.7	x=0.16/ y=0.17	770
41	H3+5% Bsp. 1	ETM2	6.7	5.3	x=0.16/ y=0.17	850
42	Bsp. 8+ 5% D1	ETM1	6.7	5.7	x=0.15/ y=0.17	580
43	H2 + 5% Bsp. 4	ETM 1	7.0	5.6	x=0.16/ y=0.18	930
44	H2+5% Bsp. 4	ETM2	6.9	5.2	x=0.16/ y=0.18	1050
45	H2 + 5% Bsp. 6	ETM1	5.5	5.7	x=0.15/ y=0.13	730
46	H2 + 5% Bsp. 7	ETM1	5.5	5.7	x=0.17/ y=0.21	1500
47	H2 + 5% Bsp. 13	ETM1	6.7	5.8	x=0.14/ y=0.18	690
48	H2 + 5% Bsp. 16	ETM1	5.2	5.9	x=0.15/ y=0.10	690
49	H2 + 5% Bsp. 16	ETM2	5.0	5.6	x=0.15/ y=0.10	670

Patentansprüche

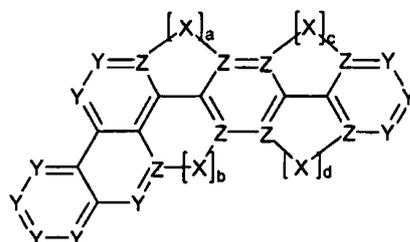
1. Verbindungen gemäß den Formeln (1), (2), (4) und (5),



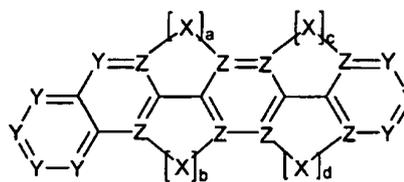
Formel (1)



Formel (2)



Formel (4)



Formel (5)

wobei für die Symbole und Indizes gilt:

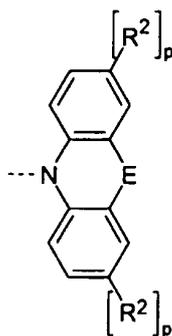
Y ist gleich CR¹;

EP 2 038 370 B1

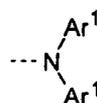
Z ist gleich C, falls an die Gruppe Z eine Brücke X gebunden ist, und ist gleich CR¹, falls an die Gruppe Z keine Brücke X gebunden ist;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus C(R¹)₂, C=O, C=NR¹, O, S, S=O, SO₂ oder N(R¹);

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Br, C(=O)Ar, P(=O)Ar₂, CR²=C²Ar, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²-, -C=C- oder -O- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 30 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 16 C-Atomen oder Heteroarylgruppe mit 2 bis 16 C-Atomen oder eine Soirobiftuorengruppe; die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme, und/oder mindestens ein Symbol R¹ steht für eine Gruppe N(Ar)₂ der Formel (29) oder (30),



Formel (29)



Formel (30)

wobei R² die in Anspruch 1 aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:

E steht für eine Einfachbindung, O, S, N(R²) oder C(R²)₂;

Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 15 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1; ,

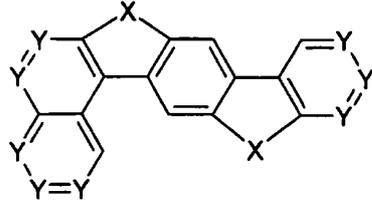
Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar, welche an dasselbe Stickstoff- oder Phosphoratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R²), C(R²)₂, Si(R²)₂, C=O, C=NR², C=C(R²)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R²), P(R²) und P(=O)R², miteinander verknüpft sein;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R² auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

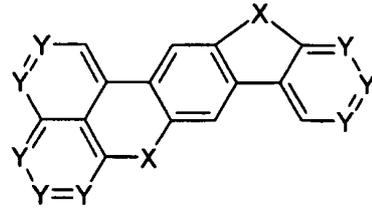
a, b, c, d ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass a + b = 1 und c + d = 1 ist, wobei a = 0 bzw. b = 0 bzw. c = 0 bzw. d = 0 jeweils bedeutet, dass die entsprechende Brücke X nicht vorhanden ist.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, gewählt aus den Formeln (7) bis (14) und (19) bis (26),

5

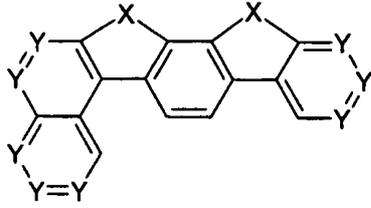


Formel (7)

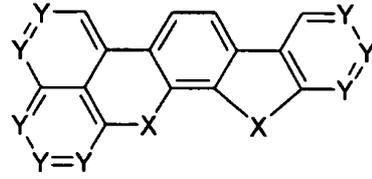


Formel (8)

10



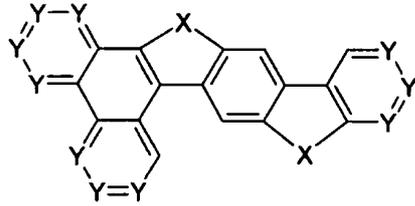
Formel (9)



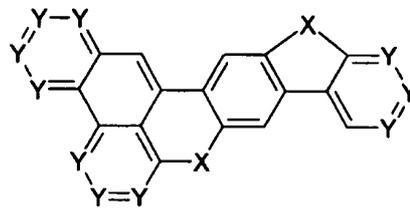
Formel (10)

15

20



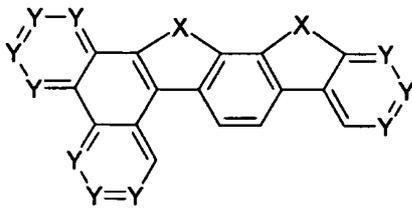
Formel (11)



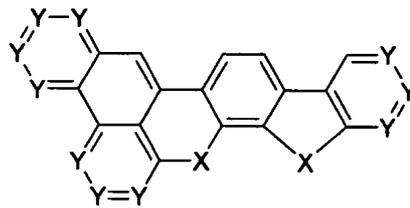
Formel (12)

25

30



Formel (13)



Formel (14)

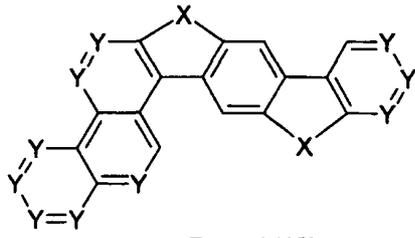
35

40

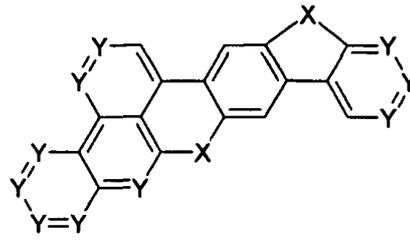
45

50

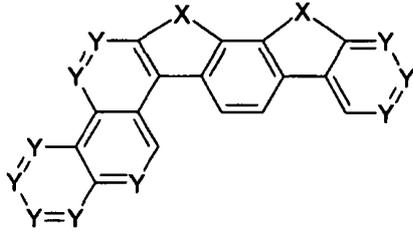
55



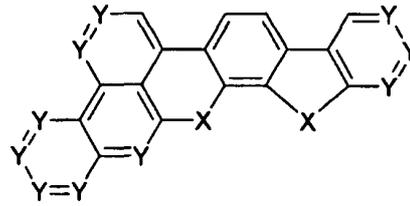
Formel (19)



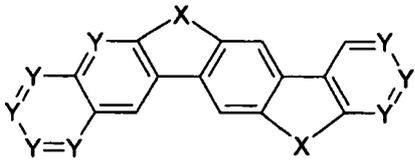
Formel (20)



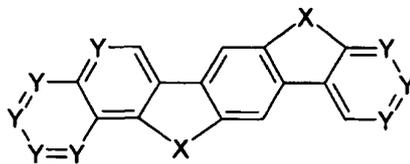
Formel (21)



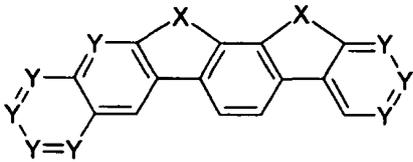
Formel (22)



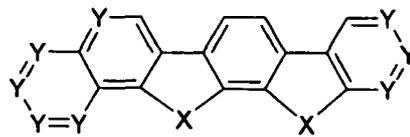
Formel (23)



Formel (24)



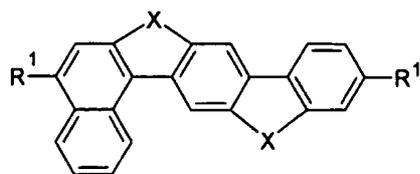
Formel (25)



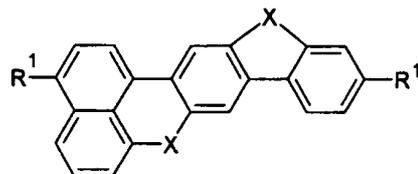
Formel (26)

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

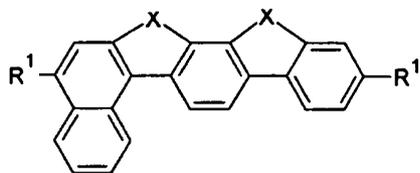
3. Verbindungen nach Anspruch 1 und/oder 2, gewählt aus den Formeln (7a) bis (14a) und (19a) bis (26a),



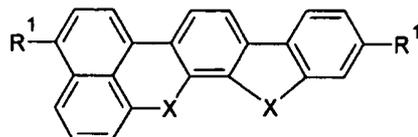
Formel (7a)



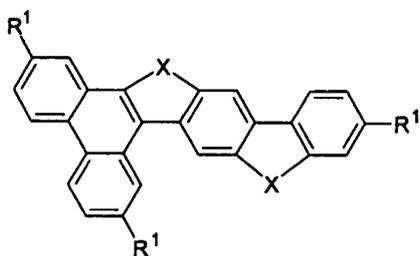
Formel (8a)



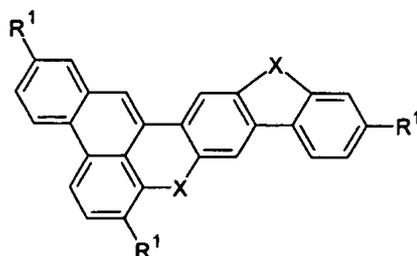
Formel (9a)



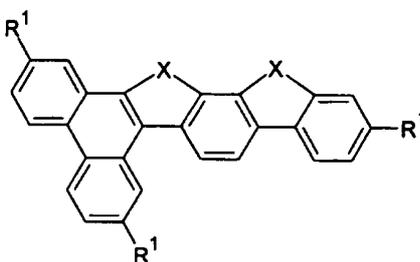
Formel (10a)



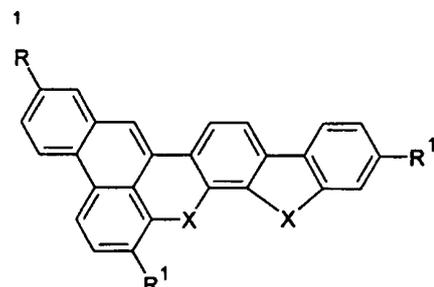
Formel (11a)



Formel (12a)



Formel (13a)

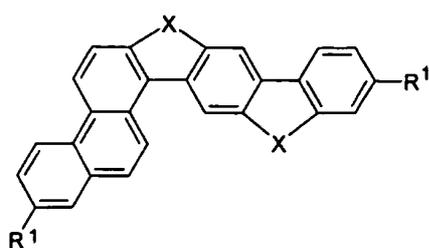


Formel (14a)

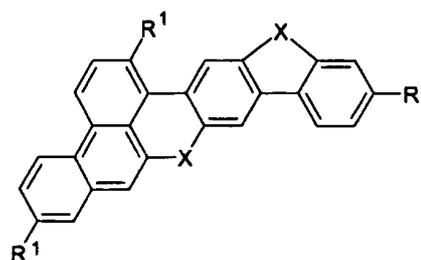
45

50

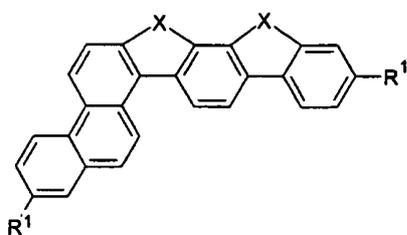
55



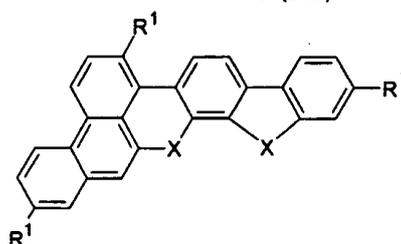
Formel (19a)



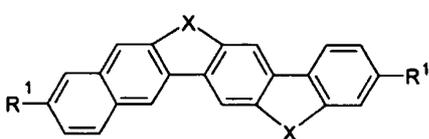
Formel (20a)



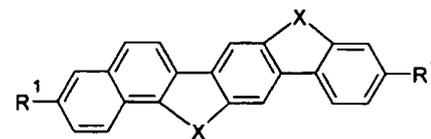
Formel (21a)



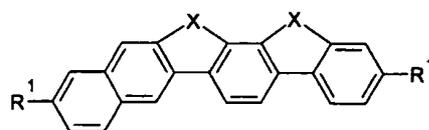
Formel (22a)



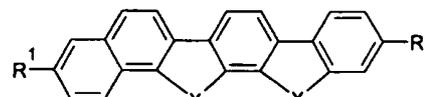
Formel (23a)



Formel (24a)



Formel (25a)



Formel (26a)

wobei die Symbole X und R¹ dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben.

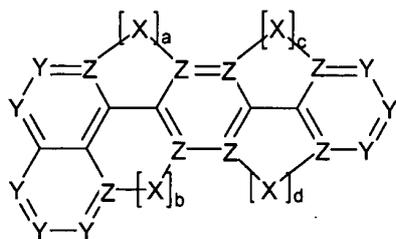
4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** Reste R¹, die an die Brücken X gebunden sind, gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus H, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder verzweigten Alkylgruppen mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²-, -C=C- oder -O- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder Arylgruppen mit 6 bis 16 C-Atomen oder Heteroarylgruppen mit 2 bis 16 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme; dabei können zwei der Reste R¹, die an dasselbe Brückenatom gebunden sind, auch miteinander ein Ringsystem bilden: oder dass die Reste R¹ Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen darstellen, wenn die Verbindung gemäß Formel (1), (2), (4) oder (5) als Lösung verarbeitet wird.
5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 durch Kupplung eines Fluorens, welches eine reaktive Gruppe trägt, mit einem Carbonyl-funktionalisierten Naphthalin oder Phenanthren, welches jeweils eine reaktive Gruppe trägt, gefolgt von Addition eines Alkyl- oder Arylmetallreagenzes und säurekatalysierter Cyclisierungsreaktion.
6. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 durch Alkylierung oder Acylierung der entsprechenden nicht-funktionalisierten Verbindung oder durch Halogenierung der nicht-funktionalisierten Verbindung, gefolgt von Kupplung mit einem reaktiven Aromaten oder mit einem mono- oder disubstituierten Amin, oder durch Halogenierung der nicht-funktionalisierten Verbindung, gefolgt von Metallierung und Reaktion mit einem Elektrophil.

7. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 in elektronischen Vorrichtungen.
8. Vorrichtung, ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), 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) und organischen Photorezeptoren, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine organische Schicht, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.
9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 8, enthaltend Kathode, Anode, eine oder mehrere emittierende Schichten und gegebenenfalls weitere Schichten, gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportmaterialschichten, Elektronentransportmaterialschichten, Elektroneninjectionsschichten und/oder Charge-Generation Layers.
10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 8 und/oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein oder mehrere Substituenten R^1 aus einfachen oder kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen gewählt sind und dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Host für einen fluoreszierenden Dotanden eingesetzt wird und/oder dass ein oder mehrere Substituenten R^1 und/oder Brücken X mindestens eine Gruppe $C=O$ und/oder SO_2 enthalten und/oder ein oder mehrere Substituenten R^1 mindestens eine Gruppe $P(=O)$ enthalten und dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Matrix für phosphoreszierende Dotanden eingesetzt wird und/oder dass ein oder mehrere Substituenten R^1 mindestens eine Vinylaryl-Einheit, mindestens eine Vinylarylamino-Einheit und/oder mindestens eine Arylamino-Einheit enthalten und die Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als emittierende Materialien eingesetzt werden und/oder dass ein oder mehrere Substituenten R^1 für eine Gruppe $N(Ar)_2$ stehen und dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 gegebenenfalls mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert sein kann und dass sie als Lochtransportmaterial oder als Lochinjektionsmaterial eingesetzt wird, bevorzugt in einer Lochtransport- oder in einer Lochinjektionsschicht, und/oder dass ein oder mehrere Substituenten R^1 mindestens eine Einheit $C=O$, $P(=O)$ und/oder SO_2 enthalten und dass die Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 gegebenenfalls mit einer Elektronendonator-Verbindung dotiert sein kann und dass sie als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird.

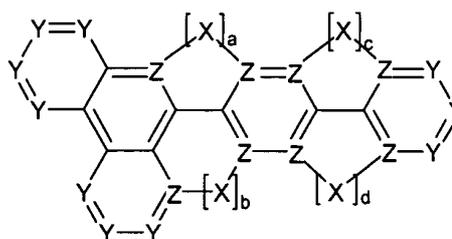
Claims

1. Compounds of the formulae (1), (2), (4) and (5),

5



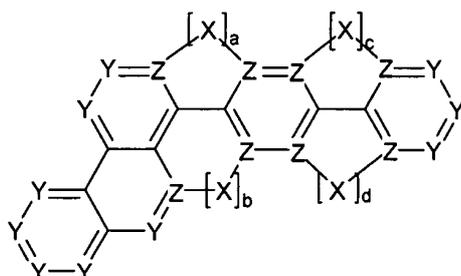
formula (1)



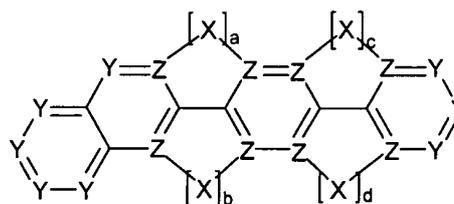
formula (2)

10

15



formula (4)



formula (5)

20

25

where the following applies to the symbols and indices:

Y is equal to CR¹;

Z is equal to C if a bridge X is bonded to the group Z and is equal to CR¹ if no bridge X is bonded to the group Z;

30

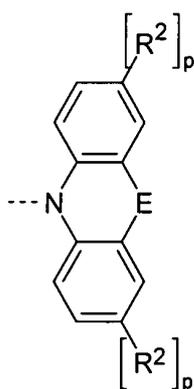
X is on each occurrence, identically or differently, a divalent bridge selected from C(R¹)₂, C=O, C=NR¹, O, S,

S=O, SO₂ or N(R¹);

R¹ is on each occurrence, identically or differently, H, F, Br, C(=O)Ar, P(=O)Ar₂, CR²=CR²Ar, a straight-chain alkyl group having 1 to 5 C atoms or a branched alkyl group having 3 to 5 C atoms, where one or more non-adjacent CH₂ groups may be replaced by -R²C=CR²-, -C=C- or -O- and where one or more H atoms may be replaced by F, or a triarylamine group having 18 to 30 C atoms, which may be substituted by one or more radicals R², or an aryl group having 6 to 16 C atoms or a heteroaryl group having 2 to 16 C atoms or a spirobifluorene group, each of which may be substituted by one or more radicals R², or a combination of two or three of these systems, and/or at least one symbol R¹ stands for a group N(Ar)₂ of the formula (29) or (30),

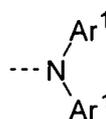
35

40



formula (29)

45



formula (30)

50

55

where R² has the meaning shown in Claim 1, and furthermore:

E stands for a single bond, O, S, N(R²) or C(R²)₂;

Ar¹ is, identically or differently on each occurrence, an aryl or heteroaryl group having 5 to 20 aromatic ring

EP 2 038 370 B1

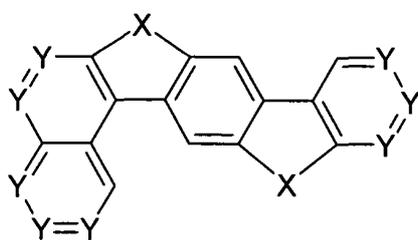
atoms or a triarylamine group having 15 to 30 aromatic ring atoms, each of which may be substituted by one or more radicals R^2 , preferably an aryl or heteroaryl group having 6 to 14 aromatic ring atoms or a triarylamine groups having 18 to 30 aromatic ring atoms, each of which may be substituted by one or more radicals R^2 ;

p is on each occurrence, identically or differently, 0 or 1;

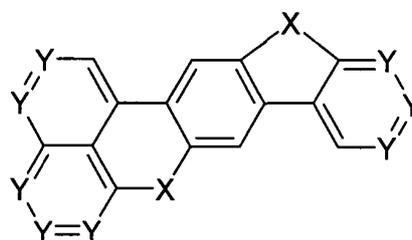
Ar is on each occurrence, identically or differently, an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 30 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more non-aromatic radicals R^1 ; two radicals Ar which are bonded to the same nitrogen or phosphorus atom may also be linked to one another here by a single bond or a bridge selected from $B(R^2)$, $C(R^2)_2$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, O, S, $S=O$, SO_2 , $N(R^2)$, $P(R^2)$ and $P(=O)R^2$;

R^2 is on each occurrence, identically or differently, H or an aliphatic, aromatic and/or heteroaromatic hydrocarbon radical having 1 to 20 C atoms, in which, in addition, H atoms may be replaced by F; two or more adjacent substituents R^2 here may also form a mono- or polycyclic aliphatic or aromatic ring system with one another; a, b, c, d are on each occurrence, identically or differently, 0 or 1, with the proviso that $a + b = 1$ and $c + d = 1$, where $a = 0$ or $b = 0$ or $c = 0$ or $d = 0$ in each case means that the corresponding bridge X is not present.

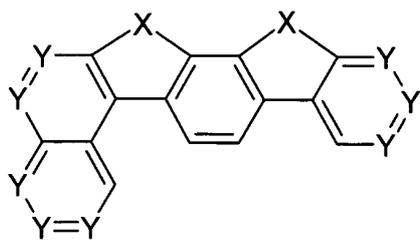
2. Compounds according to Claim 1, selected from the formulae (7) to (14) and (19) to (26),



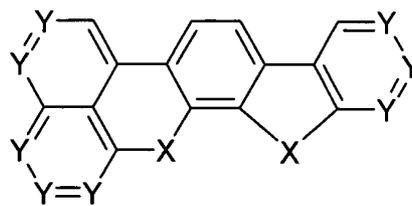
formula (7)



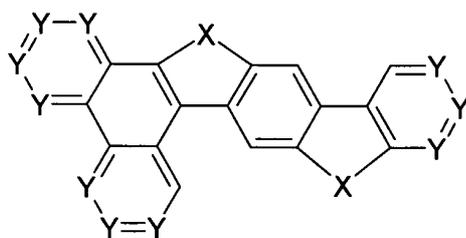
formula (8)



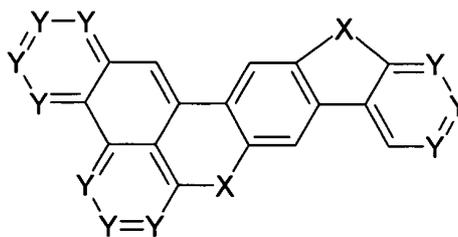
10
formula (9)



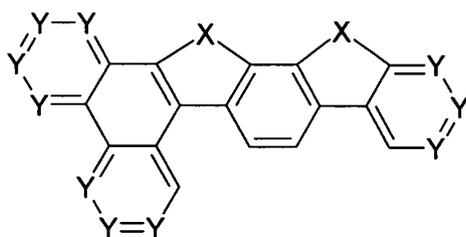
formula (10)



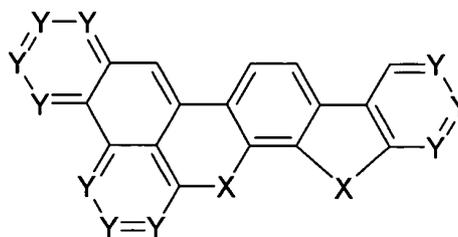
20
formula (11)



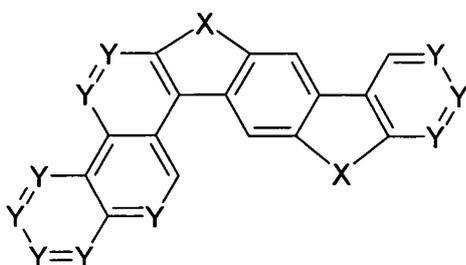
formula (12)



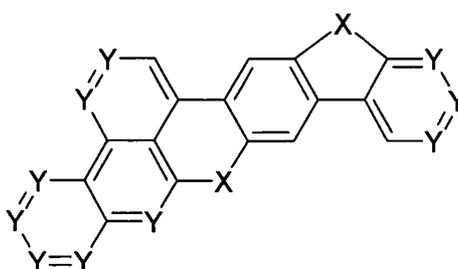
30
formula (13)



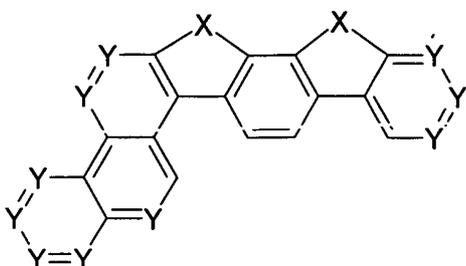
formula (14)



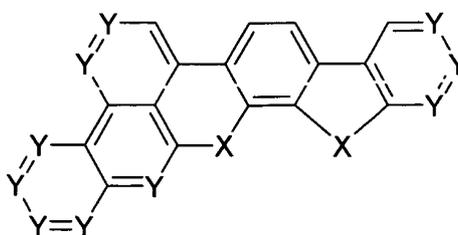
40
formula (19)



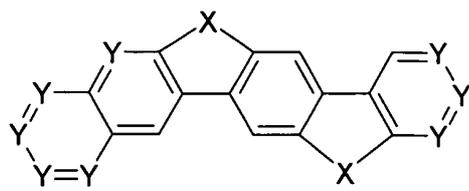
formula (20)



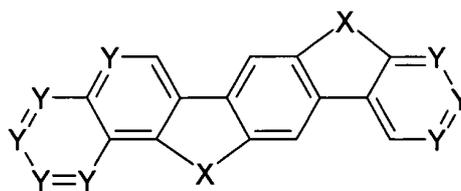
50
formula (21)



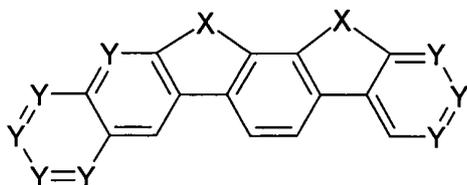
55
formula (22)



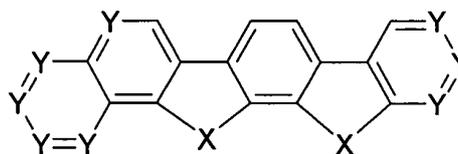
formula (23)



formula (24)



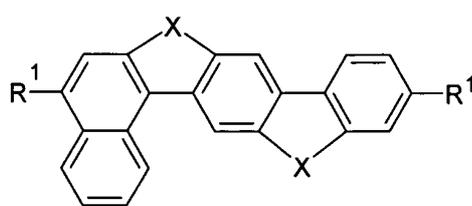
formula (25)



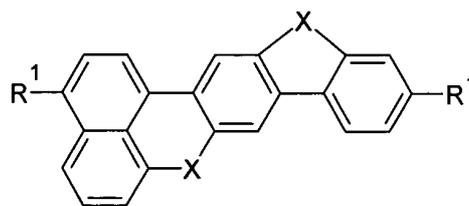
formula (26)

where the symbols X and Y have the same meaning as described in Claim 1.

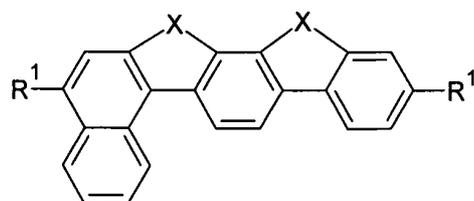
3. Compounds according to Claim 1 and/or 2, selected from the formulae (7a) to (14a) and (19a) to (26a),



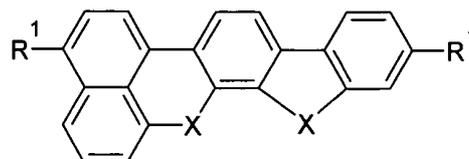
formula (7a)



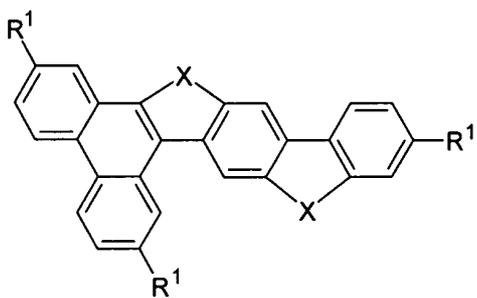
formula (8a)



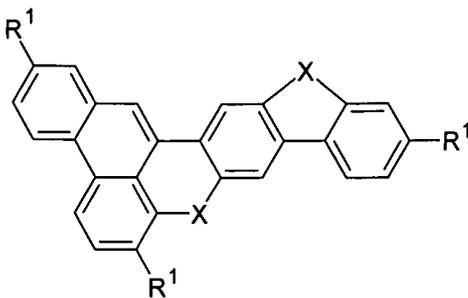
formula (9a)



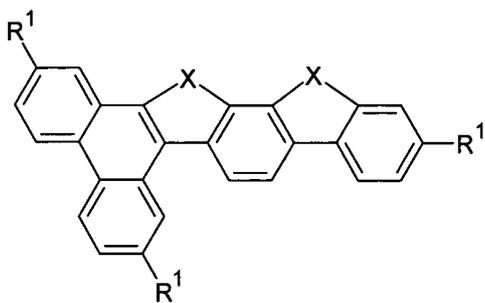
formula (10a)



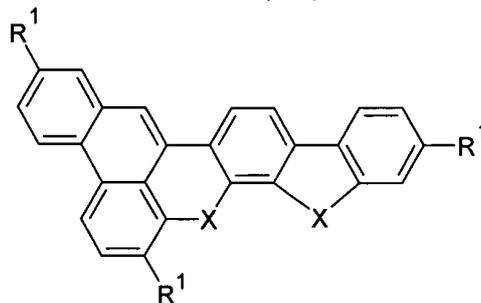
formula (11a)



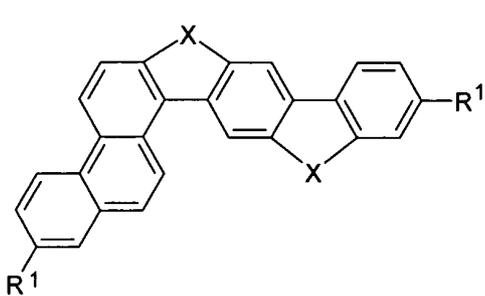
formula (12a)



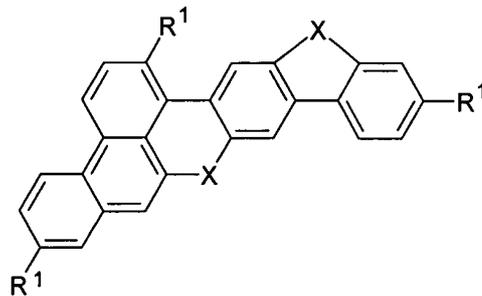
formula (13a)



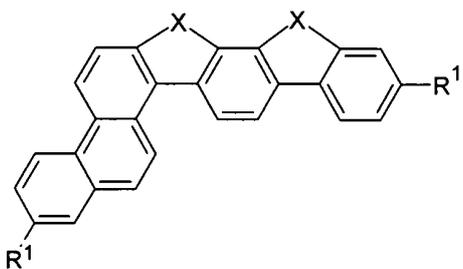
formula (14a)



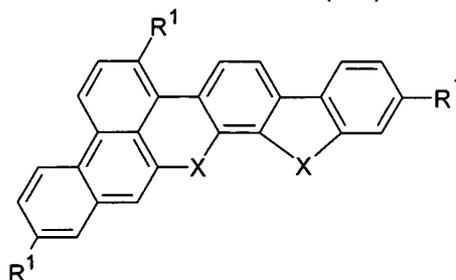
formula (19a)



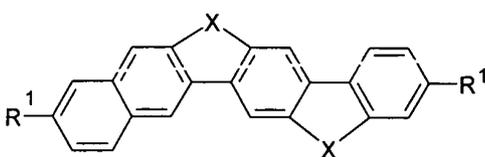
formula (20a)



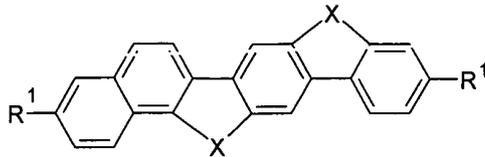
formula (21a)



formula (22a)

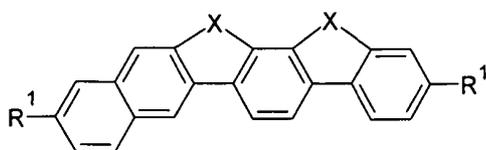


formula (23a)

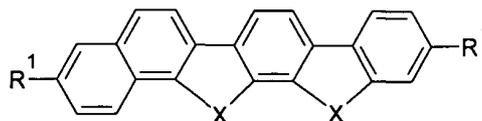


formula (24a)

55



formula (25a)



formula (26a)

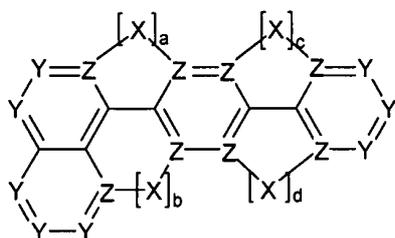
where the symbols X and R¹ have the same meaning as described in Claim 1.

4. Compounds according to one or more of Claims 1 to 3, **characterised in that** radicals R¹ which are bonded to the bridges X are identical or different and are selected from H, straight-chain alkyl groups having 1 to 5 C atoms or branched alkyl groups having 3 to 5 C atoms, where one or more non-adjacent CH₂ groups may be replaced by -R²C=CR²-, -C=C- or -O- and where one or more H atoms may be replaced by F, or aryl groups having 6 to 16 C atoms or heteroaryl groups having 2 to 16 C atoms, each of which may be substituted by one or more radicals R², or a combination of two or three of these systems; two of the radicals R¹ which are bonded to the same bridge atom may also form a ring system with one another here; or **in that** the radicals R¹ represent alkyl groups having up to 10 C atoms if the compound of the formula (1), (2), (4) or (5) is processed as a solution.
5. Process for the preparation of compounds according to one or more of Claims 1 to 4 by coupling a fluorene carrying a reactive group to a carbonyl-functionalised naphthalene or phenanthrene, each carrying a reactive group, followed by the addition of an alkyl- or arylmetal reagent and an acid-catalysed cyclisation reaction.
6. Process for the preparation of functionalised compounds according to one or more of Claims 1 to 4 by alkylation or acylation of the corresponding unfunctionalised compound or by halogenation of the unfunctionalised compound, followed by coupling to a reactive aromatic compound or to a mono- or disubstituted amine, or by halogenation of the unfunctionalised compound, followed by metallation and reaction with an electrophile.
7. Use of compounds according to one or more of Claims 1 to 4 in electronic devices.
8. Device, selected from organic electroluminescent devices (OLEDs, PLEDs), organic field-effect transistors (OFETs), organic thin-film transistors (OTFTs), organic light-emitting transistors (OLETs), organic integrated circuits (OICs), organic solar cells (OSCs), organic field-quench devices (OFQDs), light-emitting electrochemical cells (LECs), organic laser diodes (O-lasers) and organic photoreceptors, comprising anode, cathode and at least one organic layer comprising at least one compound according to one or more of Claims 1 to 4.
9. Organic electroluminescent device according to Claim 8, comprising cathode, anode, one or more emitting layers and optionally further layers selected from in each case one or more hole-injection layers, hole-transport layers, electron-transport layers, electron-injection layers and/or charge-generation layers.
10. Organic electroluminescent device according to Claim 8 and/or 9, **characterised in that** one or more substituents R¹ are selected from simple or condensed aryl or heteroaryl groups and **in that** the compound according to one or more of Claims 1 to 4 is employed as host for a fluorescent dopant and/or **in that** one or more substituents R¹ and/or bridges X contain at least one group C=O and/or SO₂ and/or one or more substituents R¹ contain at least one group P(=O) and **in that** the compound according to one or more of Claims 1 to 4 is employed as matrix for phosphorescent dopants and/or **in that** one or more substituents R¹ contain at least one vinylaryl unit, at least one vinylarylamine unit and/or at least one arylamino unit and the compound according to one or more of Claims 1 to 4 is employed as emitting material and/or **in that** one or more substituents R¹ stand for a group N(Ar)₂ and **in that** the compound according to one or more of Claims 1 to 4 may optionally be doped with electron-acceptor compounds and **in that** it is employed as hole-transport material or hole-injection material, preferably in a hole-transport or hole-injection layer, and/or **in that** one or more substituents R¹ contain at least one unit C=O, P(=O) and/or SO₂ and **in that** the compound according to one or more of Claims 1 to 4 may optionally be doped with an electron-donor compound and **in that** it is employed as electron-transport material.

Revendications

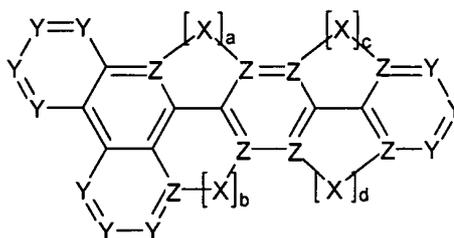
1. Composés des formules (1), (2), (4) et (5),

5



formule (1)

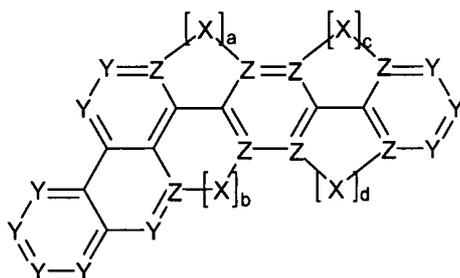
10



formule (2)

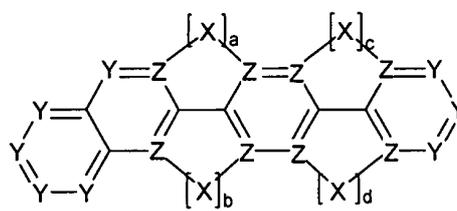
15

20



formule (4)

25



formule (5)

dans lesquelles ce qui suit s'applique aux symboles et indices :

30

Y est égal à CR¹ ;

Z est égal à C si un pont X est lié au groupe Z et est égal à CR¹ si aucun pont X n'est lié au groupe Z ;

X est, pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, un pont divalent choisi parmi C(R¹)₂, C=O, C=NR¹, O, S, S=O, SO₂ ou N(R¹) ;

35

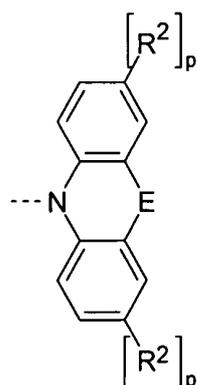
R¹ est, pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, H, F, Br, C(=O)Ar, P(=O)Ar₂, CR²=CR²Ar, un groupe alkyle en chaîne droite comportant de 1 à 5 atomes de C ou un groupe alkyle ramifié comportant de 3 à 5 atomes de C, où un ou plusieurs groupes CH₂ non adjacents peut/peuvent être remplacé(s) par -R²C=CR²-, -C=C- ou -O- et où un ou plusieurs atomes de H peut/peuvent être remplacé(s) par F, ou un groupe triarylamine comportant de 18 à 30 atomes de C, lesquels peuvent être substitués par un ou plusieurs radicaux R², ou un groupe aryle comportant de 6 à 16 atomes de C ou un groupe hétéroaryle comportant de 2 à 16 atomes de C ou un groupe spirobifluorène, dont chacun peut être substitué par un ou plusieurs radicaux R², ou une combinaison de deux ou trois de ces systèmes, et/ou au moins un symbole R¹ représente un groupe N(Ar)₂ de la formule (29) ou (30),

40

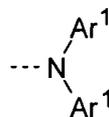
45

50

55



formule (29)



formule (30)

dans lesquelles R^2 présente la signification présentée selon la revendication 1, et en outre :

E représente une liaison simple, O, S, $N(R^2)$ ou $C(R^2)_2$;

Ar^1 est, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, un groupe aryle ou hétéroaryle comportant de 5 à 20 atomes de cycle aromatique ou un groupe triarylamine comportant de 15 à 30 atomes de cycle aromatique, dont chacun peut être substitué par un ou plusieurs radicaux R^2 , de préférence un groupe aryle ou hétéroaryle comportant de 6 à 14 atomes de cycle aromatique ou un groupe triarylamine comportant de 18 à 30 atomes de cycle aromatique, dont chacun peut être substitué par un ou plusieurs radicaux R^2 ;

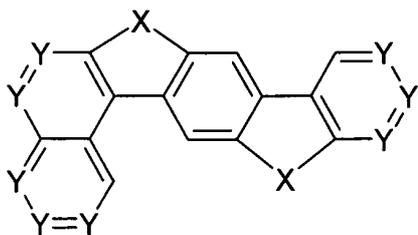
p est, pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, 0 ou 1 ;

Ar est, pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique comportant de 5 à 30 atomes de cycle aromatique, lesquels peuvent être substitués par un ou plusieurs radicaux non aromatiques R^1 ; deux radicaux Ar qui sont liés au même atome d'azote ou de phosphore peuvent également être liés l'un à l'autre ici au moyen d'une liaison simple ou d'un pont choisi parmi $B(R^2)$, $C(R^2)_2$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, O, S, $S=O$, SO_2 , $N(R^2)$, $P(R^2)$ et $P(=O)R^2$;

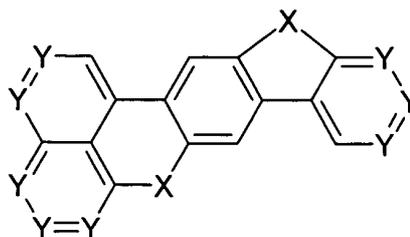
R^2 est, pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, H ou un radical hydrocarboné aliphatique, aromatique et/ou hétéroaromatique comportant de 1 à 20 atomes de C, où, en outre, des atomes de H peuvent être remplacés par F ; deux substituents R^2 adjacents ou plus peuvent ici également former un système de cycle aliphatique ou aromatique mono- ou polycyclique l'un avec l'autre/les uns avec les autres ;

a, b, c, d sont, pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, 0 ou 1, étant entendu que $a + b = 1$ et $c + d = 1$, où $a = 0$ ou $b = 0$ ou $c = 0$ ou $d = 0$ dans chaque cas signifie que le pont correspondant X n'est pas présent.

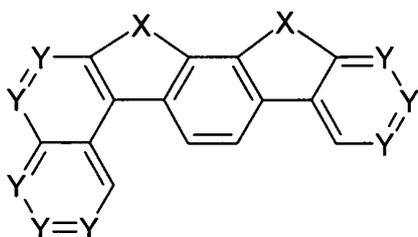
2. Composés selon la revendication 1, choisis parmi les formules (7) à (14) et (19) à (26),



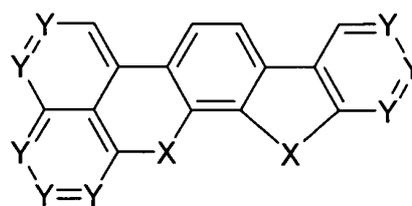
formule (7)



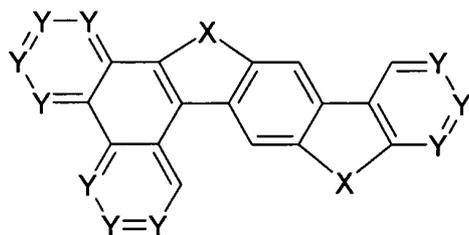
formule (8)



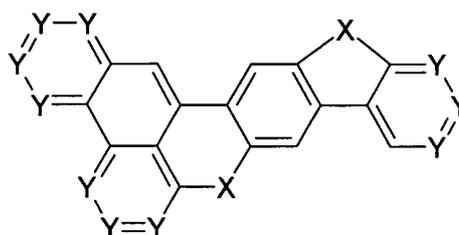
formule (9)



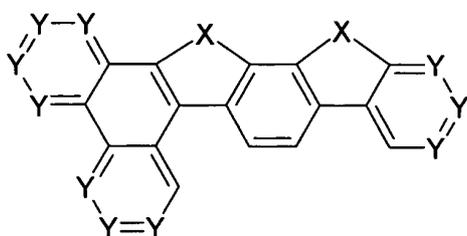
formule (10)



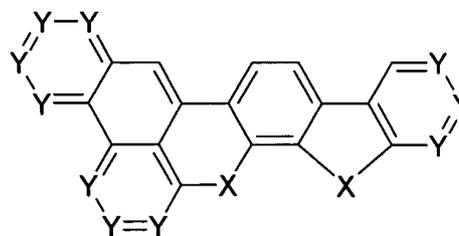
formule (11)



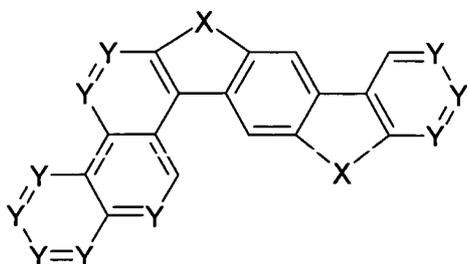
formule (12)



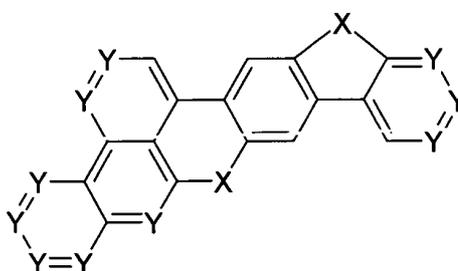
formule (13)



formule (14)

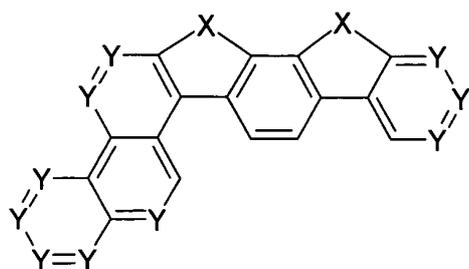


formule (19)

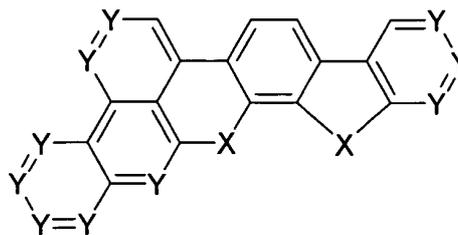


formule (20)

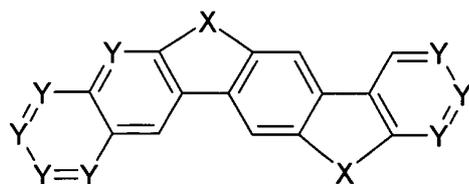
55



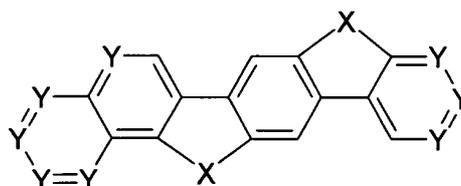
formule (21)



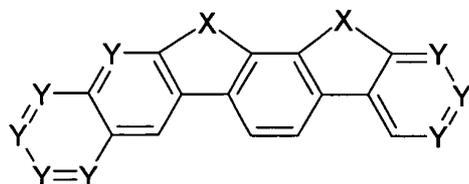
formule (22)



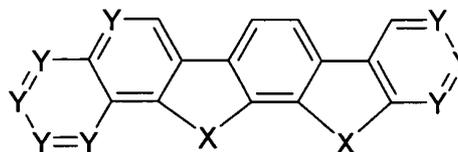
formule (23)



formule (24)



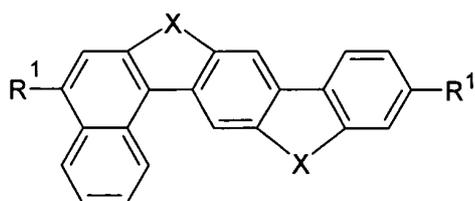
formule (25)



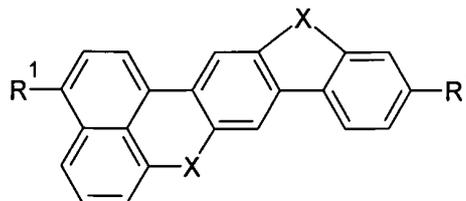
formule (26)

dans lesquelles les symboles X et Y présentent la même signification que décrit selon la revendication 1.

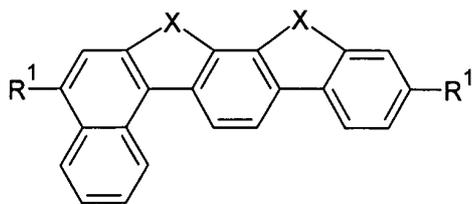
3. Composés selon la revendication 1 et/ou 2, choisis parmi les formules (7a) à (14a) et (19a) à (26a),



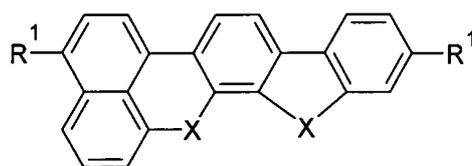
formule (7a)



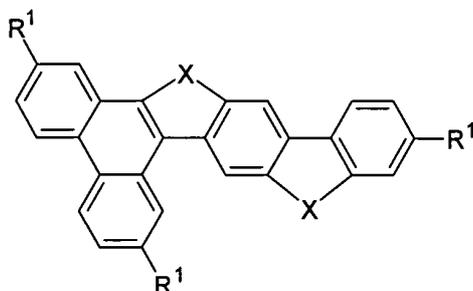
formule (8a)



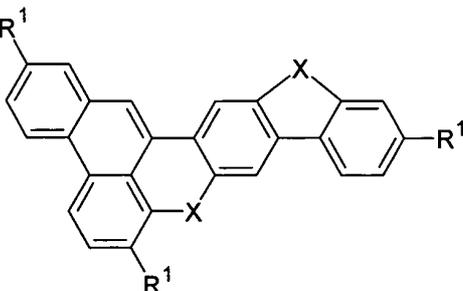
formule (9a)



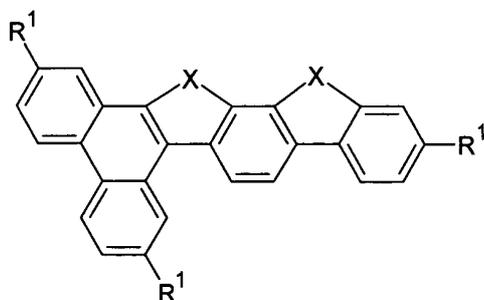
formule (10a)



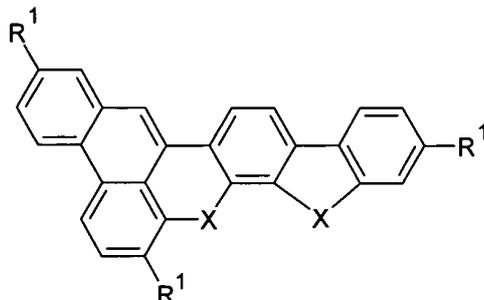
formule (11a)



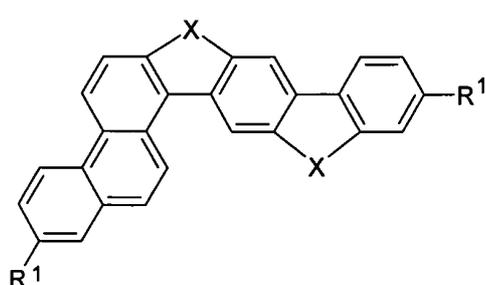
formule (12a)



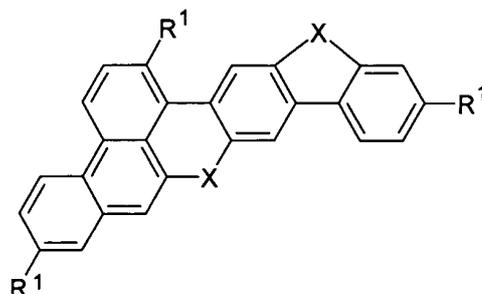
formule (13a)



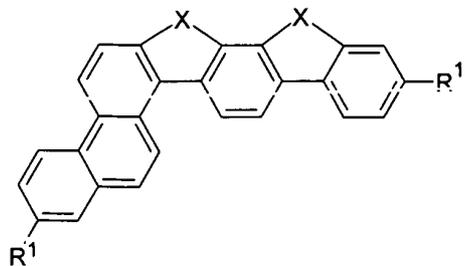
formule (14a)



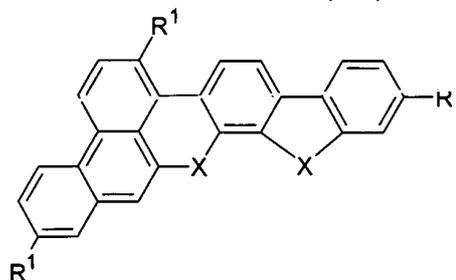
formule (19a)



formule (20a)

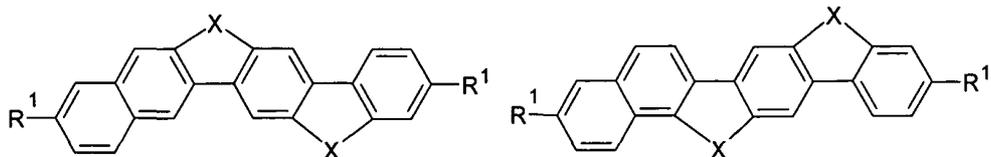


formule (21a)



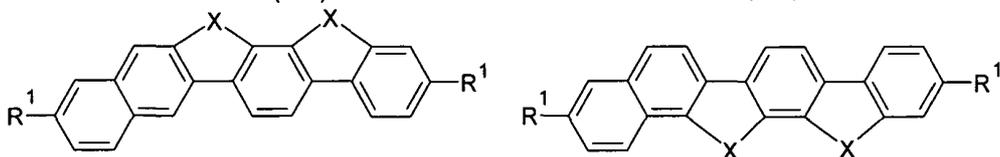
formule (22a)

55



formule (23a)

formule (24a)



formule (25a)

formule (26a)

dans lesquelles les symboles X et R¹ présentent la même signification que décrit selon la revendication 1.

4. Composés selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisés en ce que** des radicaux R¹ qui sont liés aux ponts X sont identiques ou différents et sont choisis parmi H, des groupes alkyle en chaîne droite comportant de 1 à 5 atomes de C ou des groupes alkyle ramifiés comportant de 3 à 5 atomes de C, où un ou plusieurs groupes CH₂ non adjacents peut/peuvent être remplacé(s) par -R²C=CR²-, -C=C- ou -O- et où un ou plusieurs atomes de H peut/peuvent être remplacé(s) par F, ou des groupes aryle comportant de 6 à 16 atomes de C ou des groupes hétéroaryle comportant de 2 à 16 atomes de C, dont chacun peut être substitué par un ou plusieurs radicaux R², ou une combinaison de deux ou trois de ces systèmes ; deux des radicaux R¹ qui sont liés au même atome de pont peuvent également former un système de cycle l'un avec l'autre ici ; ou **en ce que** les radicaux R¹ représentent des groupes alkyle comportant jusqu'à 10 atomes de C si le composé de la formule (1), (2), (4) ou (5) est traité en tant que solution.
5. Procédé pour la préparation de composés selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4 en couplant un fluorène porteur d'un groupe réactif à un naphtalène ou phénanthrène fonctionnalisé carbonyle, chacun étant porteur d'un groupe réactif, ce couplage étant suivi par l'ajout d'un réactif alkylmétal ou arylmétal et par une réaction de cyclisation catalysée par acide.
6. Procédé pour la préparation de composés fonctionnalisés selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4 par alkylation ou acylation du composé non fonctionnalisé correspondant ou par halogénéisation du composé non fonctionnalisé, cette réaction étant suivie par un couplage sur un composé aromatique réactif ou sur un amine mono- ou disubstitué, ou par halogénéisation du composé non fonctionnalisé, cette réaction étant suivie par une métallation et par une réaction avec un électrophile.
7. Utilisation de composés selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4 dans des dispositifs électroniques.
8. Dispositif, choisi parmi des dispositifs électroluminescents organiques (OLED, PLED), des transistors à effet de champ organiques (O-FET), des transistors à film mince organiques (O-TFT), des transistors émetteurs de lumière organiques (O-LET), des circuits intégrés organiques (O-IC), des cellules solaires organiques (O-SC), des dispositifs à extinction de champ organiques (O-FQD), des cellules électrochimiques émettrices de lumière (LEC), des diodes laser organiques (O-laser) et des photorécepteurs organiques, comprenant une anode, une cathode et au moins une couche organique comprenant au moins un composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4.
9. Dispositif électroluminescent organique selon la revendication 8, comprenant une cathode, une anode, une ou plusieurs couches émettrices et en option, d'autres couches choisies parmi, dans chaque cas, une ou plusieurs couches d'injection de trous, une ou plusieurs couches de transport de trous, une ou plusieurs couches de transport d'électrons, une ou plusieurs couches d'injection d'électrons et/ou une ou plusieurs couches de génération de charges.
10. Dispositif électroluminescent organique selon la revendication 8 et/ou 9, **caractérisé en ce qu'un** ou plusieurs substituents R¹ est/sont choisi(s) parmi des groupes aryle ou hétéroaryle simples ou condensés et **en ce que** le composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4 est utilisé en tant qu'hôte pour un dopant fluorescent

EP 2 038 370 B1

et/ou **en ce qu'**un ou plusieurs substituents R^1 et/ou ponts X contient/contiennent au moins un groupe C=O et/ou SO_2 et/ou un ou plusieurs substituents R^1 contient/contiennent au moins un groupe P(=O) et **en ce que** le composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4 est utilisé en tant que matrice pour des dopants phosphorescents et/ou **en ce qu'**un ou plusieurs substituents R^1 contient/contiennent au moins une unité de vinylaryle, au moins une unité de vinylarylamine et/ou au moins une unité d'arylamino et le composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4 est utilisé en tant que matériau d'émission et/ou **en ce qu'**un ou plusieurs substituents R^1 représente/représentent un groupe $N(Ar)_2$ et **en ce que** le composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4 peut en option être dopé avec des composés accepteurs d'électrons et **en ce qu'**il est utilisé en tant que matériau de transport de trous ou matériau d'injection de trous, de préférence dans une couche de transport de trous ou une couche d'injection de trous, et/ou **en ce qu'**un ou plusieurs substituents R^1 contient/contiennent au moins une unité C=O, P(=O) et/ou SO_2 et **en ce que** le composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4 peut en option être dopé avec un composé donneur d'électrons et **en ce qu'**il est utilisé en tant que matériau de transport d'électrons.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4539507 A [0002] [0008]
- US 5151629 A [0002]
- EP 0676461 A [0002]
- WO 9827136 A [0002]
- US 5935721 A [0003]
- WO 03095445 A [0003]
- CN 1362464 [0003]
- WO 01076323 A [0004]
- WO 01021729 A [0004]
- WO 04013073 A [0004] [0005]
- WO 04018588 A [0004]
- WO 03087023 A [0004]
- WO 04018587 A [0004] [0005]
- WO 04016575 A [0004] [0005]
- WO 04093207 A [0007]
- WO 05011013 A [0037]
- WO 06000388 A [0041]
- WO 06058737 A [0041]
- WO 06000389 A [0041]
- DE 102005058543 [0041]
- DE 102006015183 [0041]
- WO 06122630 A [0041]
- DE 102006025846 [0041]
- EP 676461 A [0046]
- WO 04081017 A [0046]
- WO 04058911 A [0046] [0113]
- WO 05084081 A [0046]
- WO 05084082 A [0046]
- WO 06048268 A [0046]
- WO 06117052 A [0046]
- EP 1476881 A [0047]
- EP 1596445 A [0047]

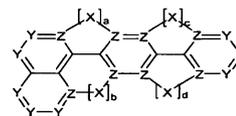
In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- T. Hadizad et al. *Org. Lett.*, 2005, 795-797 [0006]
- T. Matsumoto ; T. Nakada ; J. Endo ; K. Mori ; N. Kawamura ; A. Yokoi ; J. Kido. *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer* [0036]

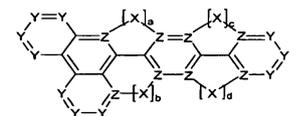
专利名称(译)	用于有机电致发光器件的新型材料		
公开(公告)号	EP2038370B1	公开(公告)日	2012-04-25
申请号	EP2007764736	申请日	2007-06-20
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	BUESING ARNE STOESSEL PHILIPP HEIL HOLGER		
发明人	BUESING, ARNE STOESSEL, PHILIPP HEIL, HOLGER		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C07C13/62 C07C25/22 C07C49/792 C07C211/61 C07C2603/90 C07D265/38 C07D277/84 C07D307/77 C07D333/22 C07D333/54 C07D493/06 C07D495/06 C07F5/027 C07F7/0805 C09B1/00 C09B3/14 C09B23/0008 C09B23/14 C09B57/00 C09B57/001 C09B57/008 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/5012 H01L51/5048 H05B33/14 Y02E10/549		
优先权	102006031990 2006-07-11 DE		
其他公开文献	EP2038370A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

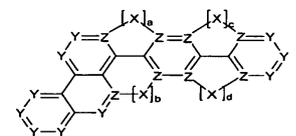
本发明涉及式(1)至(6)的化合物和有机电致发光器件,尤其是发蓝光的器件,其中这些化合物用作发光层中的主体材料或掺杂剂和/或作为孔传输材料和/或作为电子传输材料。



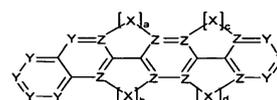
Formel (1)



Formel (2)



Formel (4)



Formel (5)