



(11) **EP 3 174 954 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.02.2019 Patentblatt 2019/07

(51) Int Cl.:
C09K 11/06 ^(2006.01) **H05B 33/20** ^(2006.01)
C07D 409/14 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15734298.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2015/001353

(22) Anmeldetag: **03.07.2015**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2016/015810 (04.02.2016 Gazette 2016/05)

(54) **MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN**

MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

MATÉRIAUX POUR DISPOSITIFS ÉLECTROLUMINESCENTS ORGANIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **29.07.2014 EP 14002642**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.2017 Patentblatt 2017/23

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

(72) Erfinder:
• **PARHAM, Amir Hossain**
60486 Frankfurt am Main (DE)

- **GROSSMANN, Tobias**
64297 Darmstadt (DE)
- **EBERLE, Thomas**
76829 Landau (DE)
- **JATSCH, Anja**
60489 Frankfurt am Main (DE)
- **KROEBER, Jonas Valentin**
60311 Frankfurt am Main (DE)
- **DOBELMANN-MARA, Lars**
64295 Darmstadt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2013/041176 WO-A1-2013/081315
JP-A- 2011 084 531

EP 3 174 954 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 beschreibt Dibenzofuran- und Dibenzothiophenderivate, insbesondere für die Verwendung als Triplettmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen, sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen.

[0002] Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettmission (Phosphoreszenz) zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer.

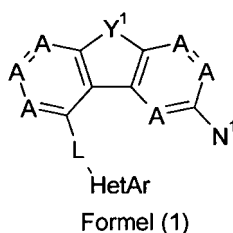
[0003] Die Eigenschaften phosphoreszierender OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettmittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien wie zum Beispiel Matrixmaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen.

[0004] Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Carbazolderivate (z. B. gemäß WO 2014/015931), Indolocarbazolderivate (z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746) oder Indenocarbazolderivate (z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455), insbesondere solche, die mit elektronenarmen Heteroaromaten wie Triazin substituiert sind, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Weiterhin werden beispielsweise Bisdibenzofuranderivate (z. B. gemäß EP 2301926) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Aus der WO 2013/077352 sind Triazinderivate bekannt, worin die Triazingruppe über eine divalente Arylengruppe an eine Dibenzofurangruppe gebunden ist. Diese Verbindungen sind als Lochblockiermaterialien beschrieben. Eine Verwendung dieser Materialien als Host für phosphoreszierende Emitter ist nicht offenbart. Die WO2013/081315 beschreibt Indolodibenzothiophenderivate für OLEDs.

[0005] Generell besteht bei Materialien für die Verwendung als Matrixmaterialien noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer, aber auch in Bezug auf die Effizienz und die Betriebsspannung der Vorrichtung.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer phosphoreszierenden oder fluoreszierenden OLED eignen, insbesondere als Matrixmaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich für rot, gelb und grün phosphoreszierende OLEDs und gegebenenfalls auch für blau phosphoreszierende OLEDs eignen und die zu hoher Lebensdauer, guter Effizienz und geringer Betriebsspannung führen.

[0007] Es wurde überraschend gefunden, dass Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (1) enthalten, Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, insbesondere beim Einsatz als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1),



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

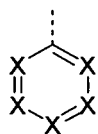
A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N, wobei maximal zwei Gruppen A pro Cyclus für N stehen;

Y¹ ist O oder S;

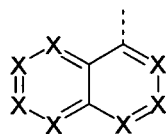
L ist eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

HetAr ist eine Gruppe der folgenden Formel (2), (3) oder (4),

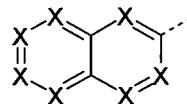
EP 3 174 954 B1



Formel (2)



Formel (3)

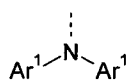


Formel (4)

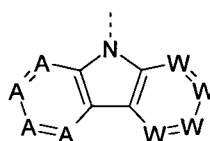
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe darstellt;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N mit der Maßgabe, dass mindestens ein Symbol X für N steht;

N¹ ist eine Gruppe der folgenden Formel (5) oder (6),



Formel (5)

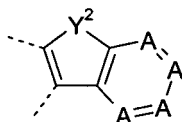


Formel (6)

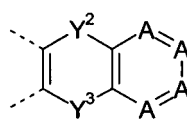
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe darstellt und A in Formel (6) die oben genannten Bedeutungen aufweist;

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann;

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N, wobei maximal zwei Gruppen W für N stehen, oder genau zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (7) oder (8), und die verbleibenden Gruppen W stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR¹ oder N,



Formel (7)



Formel (8)

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

Y², Y³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, NR⁴, S, C(R⁴)₂, Si(R⁴)₂, BR⁴ oder C=O, wobei der Rest R⁴, der an N gebunden ist, ungleich H ist;

R¹, R², R³, R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar²)₂, N(R⁵)₂, C(=O)Ar², C(=O)R⁵, P(=O)(Ar²)₂, P(Ar²)₂, B(Ar²)₂, Si(Ar²)₃, Si(R⁵)₃, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁵C=CR⁵, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, P(=O)(R⁵), SO, SO₂, NR⁵, O, S oder CONR⁵ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, oder einer Aryl- oder

EP 3 174 954 B1

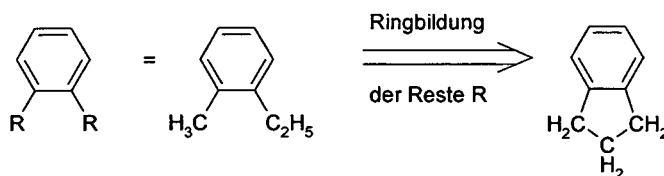
Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional zwei benachbarte Substituenten R^1 bzw. zwei benachbarte Substituenten R^3 ein aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, und zwei benachbarte Substituenten R^4 können ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;

Ar^2 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 R^5 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar^2 , welche an dasselbe N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^5)$, $C(R^5)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;

R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können und das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^5 miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden.

[0008] Benachbarte Substituenten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Substituenten, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, die direkt miteinander verknüpft sind, oder die an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

[0009] Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:



[0010] Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet.

[0011] Eine kondensierte Arylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Gruppe, in der zwei oder mehr aromatische Gruppen über eine gemeinsame Kante aneinander ankondensiert, d. h. anelliert, sind, wie beispielsweise im Naphthalin. Dagegen ist beispielsweise Fluoren keine kondensierte Arylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung, da im Fluoren die beiden aromatischen Gruppen keine gemeinsame Kante aufweisen.

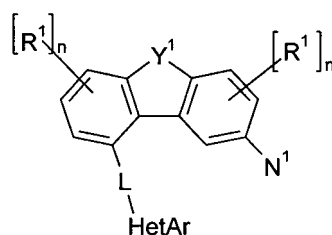
[0012] Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylamine, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, also Oligoarylene bzw. Oligoheteroarylene, wie zum Beispiel Biphenyl, Terphenyl oder Quaterphenyl als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Anmeldung bezeichnet.

[0013] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy oder 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter

einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

[0014] Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40 aromatischen Ringatomen werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzopyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, 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 oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal eine Gruppe A pro Cyclus für N und die anderen Gruppen A stehen für CR¹. Besonders bevorzugt steht A für CR¹, so dass es sich bei der Verbindung der Formel (1) um eine Verbindung der folgenden Formel (1a) handelt,

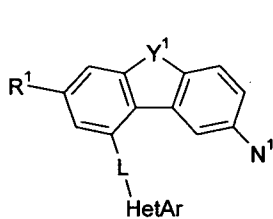


Formel (1a)

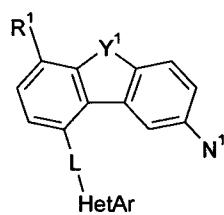
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und n gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für 0, 1, 2 oder 3 steht.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index n in Formel (1a) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1 und ganz besonders bevorzugt gleich 0.

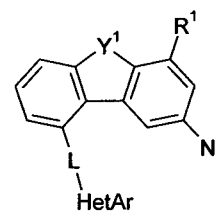
[0017] Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (1a) sind die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (1b) bis (1f),



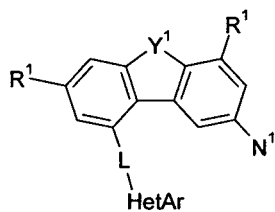
Formel (1b)



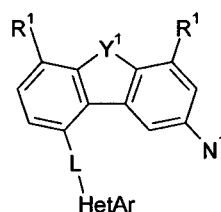
Formel (1c)



Formel (1d)



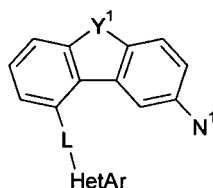
Formel (1e)



Formel (1f)

10 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

[0018] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist die Verbindung der folgenden Formel (1g),

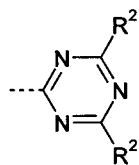


Formel (1g)

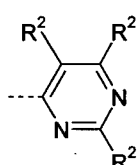
20 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

[0019] Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe HetAr beschrieben.

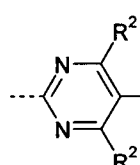
25 **[0020]** Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen der Formeln (2), (3) und (4) sind die Gruppen der folgenden Formeln (2-1) bis (2-10), (3-1) und (4-1),



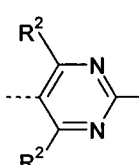
Formel (2-1)



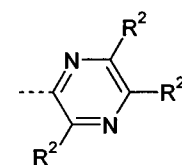
Formel (2-2)



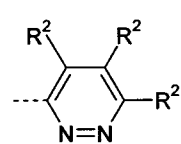
Formel (2-3)



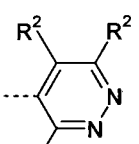
Formel (2-4)



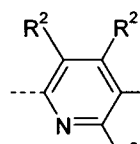
Formel (2-5)



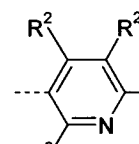
Formel (2-6)



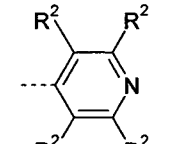
Formel (2-7)



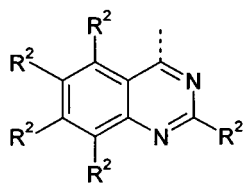
Formel (2-8)



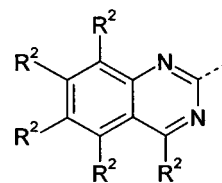
Formel (2-9)



Formel (2-10)



Formel (3-1)



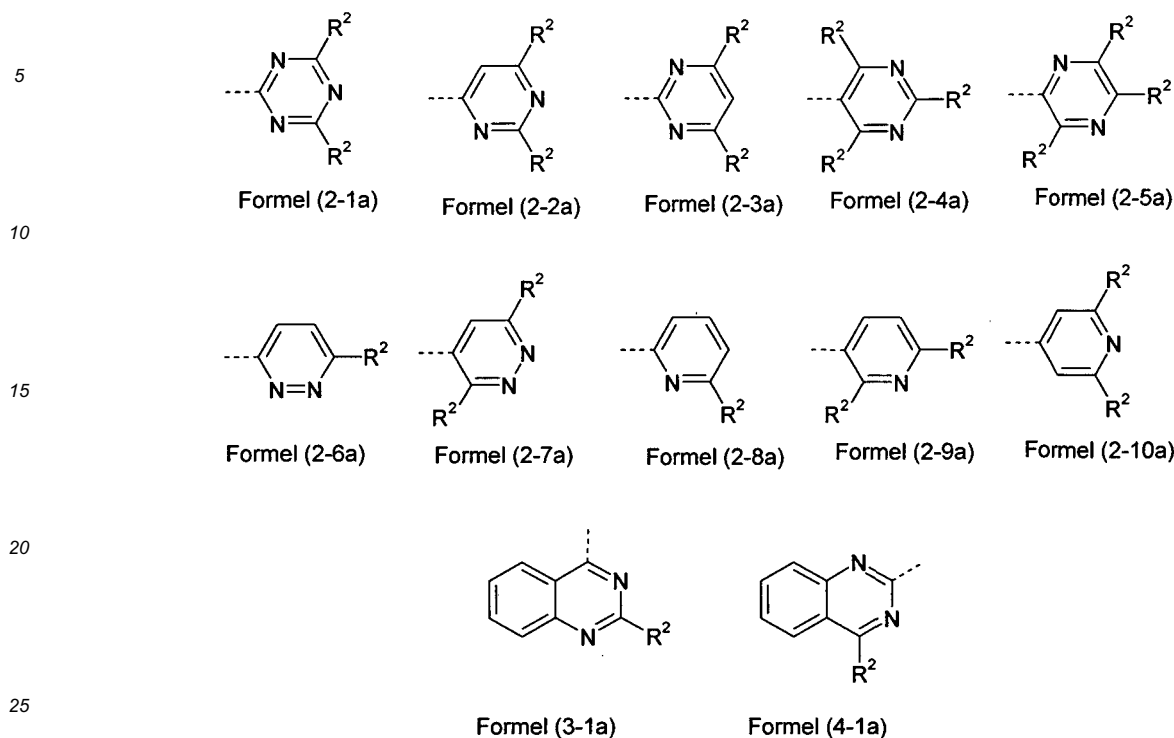
Formel (4-1)

50 wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppen darstellt und R² die oben genannten Bedeutungen aufweist.

[0021] Bevorzugt sind die Gruppen der Formeln (2-1) bis (2-3) und besonders bevorzugt ist die Gruppe der Formel (2-1).

[0022] Bevorzugte Ausführungsformen der oben genannten Gruppen sind die Gruppen der folgenden Formeln (2-1a)

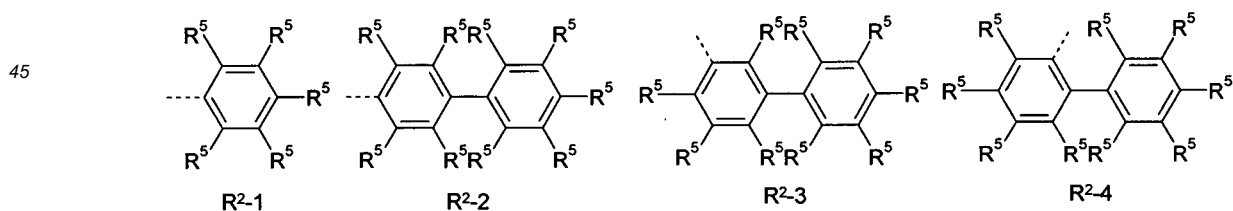
bis (4-1a),

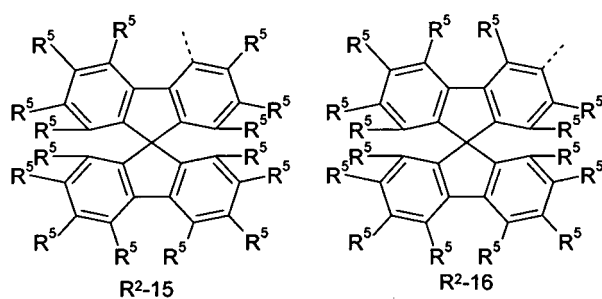
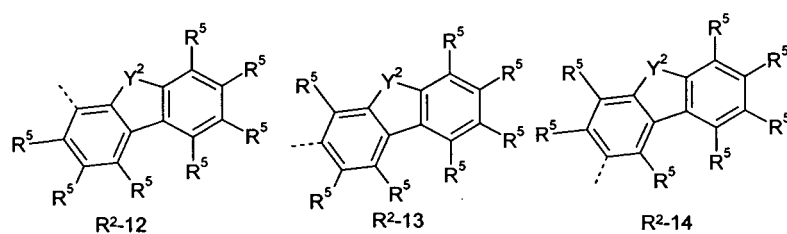
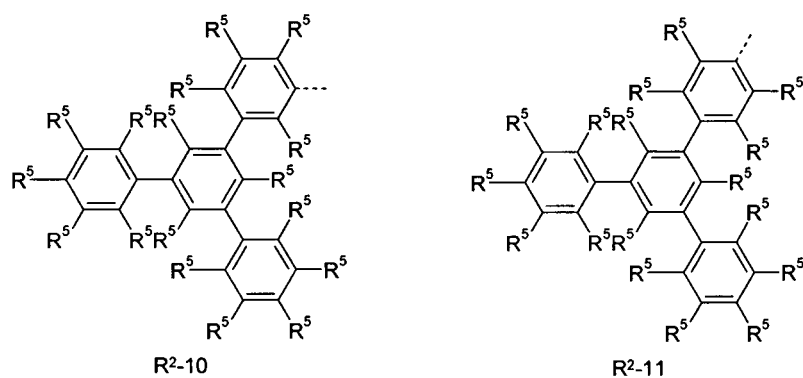
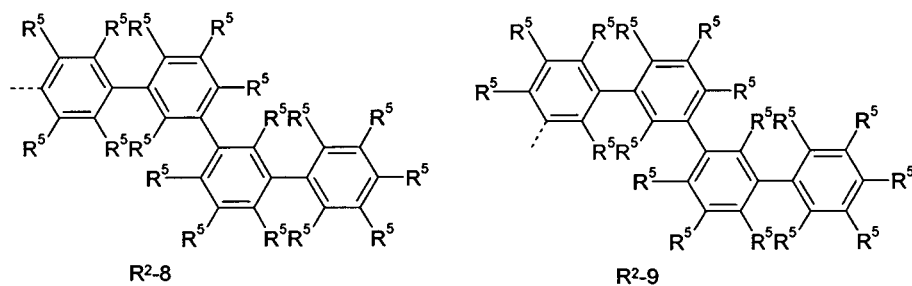
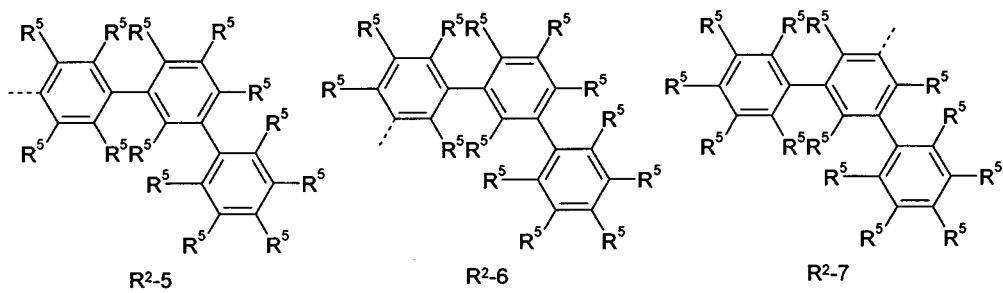


wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppen darstellt und R^2 einen Substituenten gemäß der oben genannten Definition ungleich Wasserstoff darstellt.

30 **[0023]** Der Substituent R^2 an der Gruppe HetAr ist bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann. Dabei ist R^2 in den Gruppen der Formeln (2-1a) bis (4-1a) ungleich Wasserstoff. Das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem hat bevorzugt 6 bis 18 aromatische Ringatome. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen bzw. ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Gruppen R^2 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spiro-bifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

40 **[0024]** Beispiele für geeignete Gruppen R^2 sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen R^2-1 bis R^2-18 ,





10

20

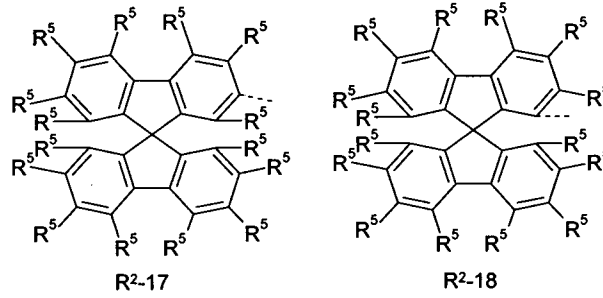
30

40

50

55

5



10

wobei Y² und R⁵ die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an die Heteroarylgruppe darstellt.

15

[0025] Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe N¹ ausgeführt. Wie oben beschrieben, steht die Gruppe N¹ für eine Gruppe der Formel (5) oder (6).

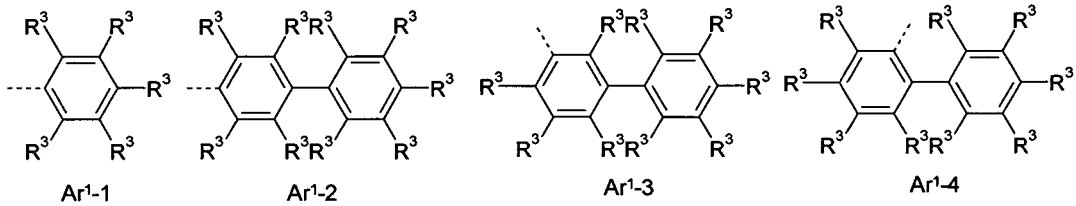
20

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in der Gruppe der Formel (5) die Gruppe Ar¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen bzw. ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Gruppen Ar¹ sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

25

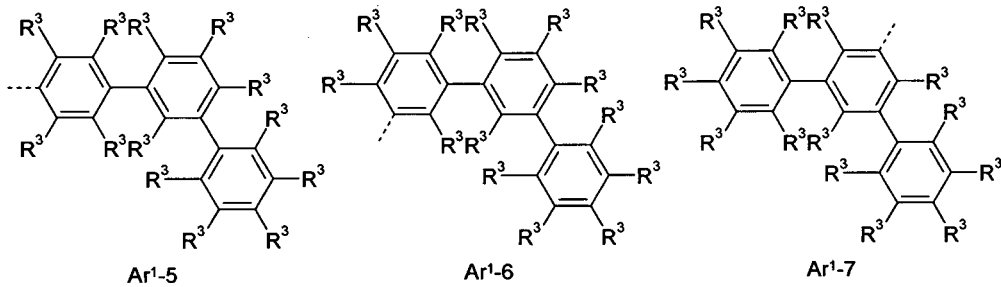
[0027] Besonders bevorzugte Gruppen Ar¹ sind die Gruppen der folgenden Formeln (Ar¹-1) bis (Ar¹-20),

30



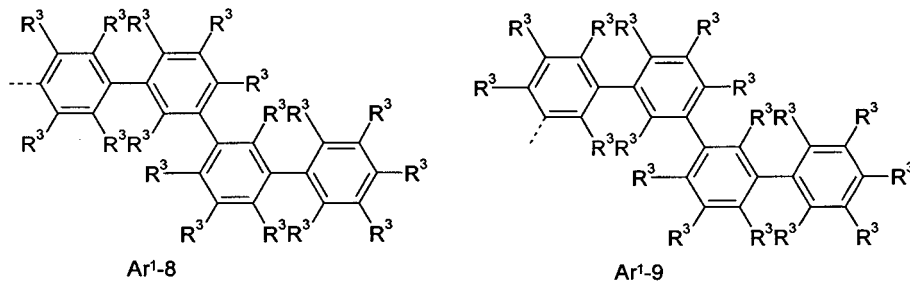
35

40



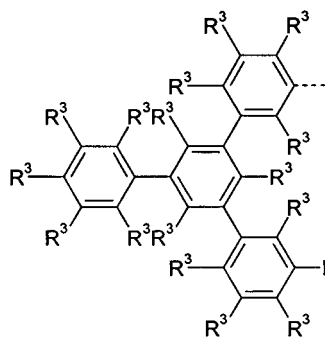
45

50

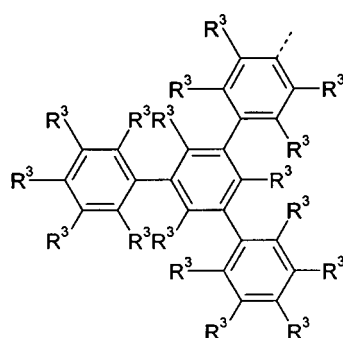


55

5



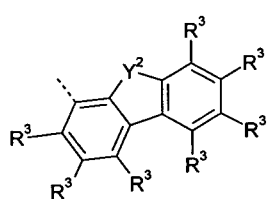
Ar¹-10



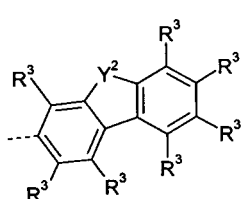
Ar¹-11

10

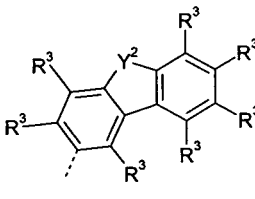
15



Ar¹-12



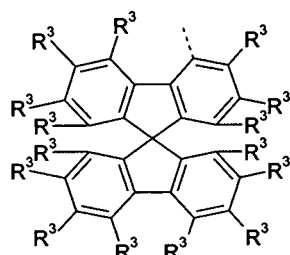
Ar¹-13



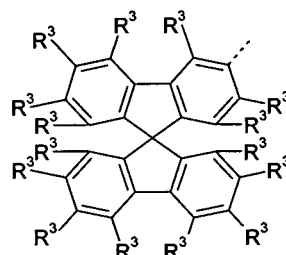
Ar¹-14

20

25



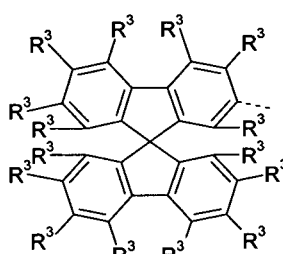
Ar¹-15



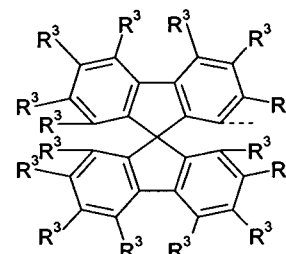
Ar¹-16

30

35



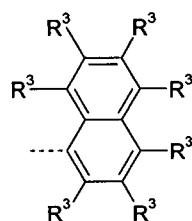
Ar¹-17



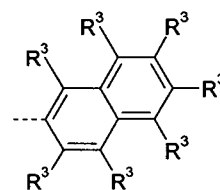
Ar¹-18

40

45



Ar¹-19



Ar¹-20

50

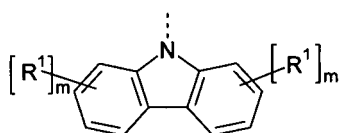
55 wobei Y² und R³ die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an den Stickstoff in Formel (5) darstellt.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14

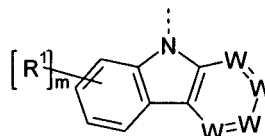
EP 3 174 954 B1

aromatischen Ringatomen. Besonders bevorzugt steht R^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

[0029] In der Gruppe der Formel (6) ist es bevorzugt, wenn maximal eine Gruppe A für N steht und die anderen Gruppen A für CR^1 stehen. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen A in Formel (6) für CR^1 . Besonders bevorzugte Gruppen der Formel (6) sind somit die Gruppen der folgenden Formeln (6-1) und (6-2),



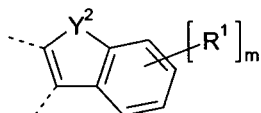
Formel (6-1)



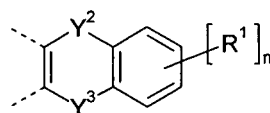
Formel (6-2)

wobei R^1 die oben genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

W zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (7a) oder (8a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR^1 und bevorzugt für CH,



Formel (7a)



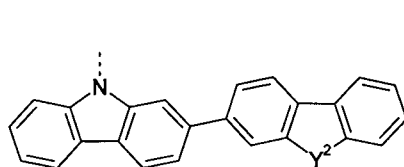
Formel (8a)

wobei Y^2 , Y^3 und R^1 die oben genannten Bedeutungen aufweisen;

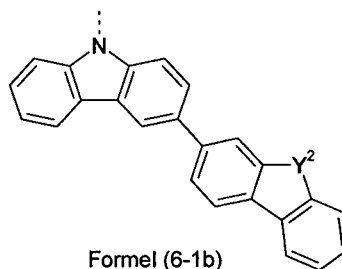
m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Index m für 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt für 0 oder 1.

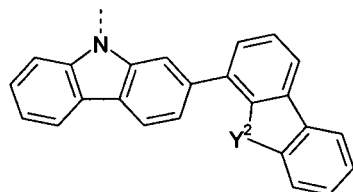
[0031] Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (6-1) sind die Gruppen der folgenden Formeln (6-1a) bis (6-1f),



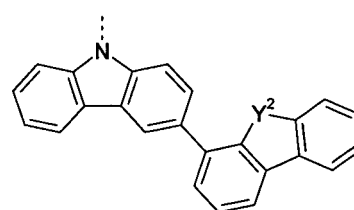
Formel (6-1a)



Formel (6-1b)

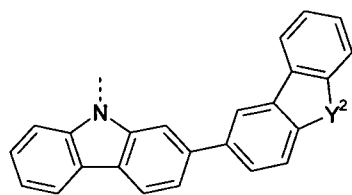


Formel (6-1c)

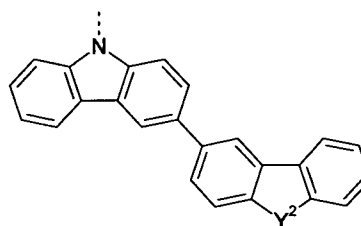


Formel (6-1d)

5



Formel (6-1e)



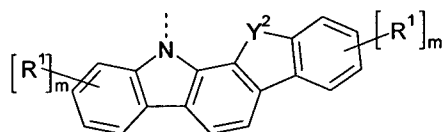
Formel (6-1f)

10

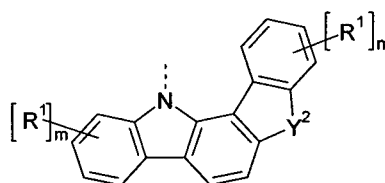
wobei Y^2 die oben genannten Bedeutungen aufweist und bevorzugt für NR^4 , O oder S steht.

[0032] Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (6-2) sind die Gruppen der folgenden Formeln (6-2a) bis (6-2f),

15



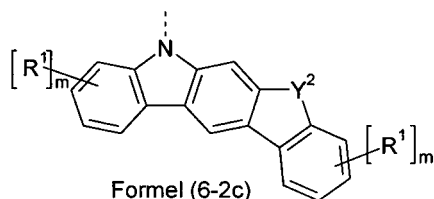
Formel (6-2a)



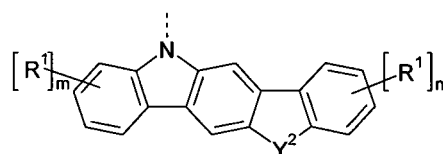
Formel (6-2b)

20

25



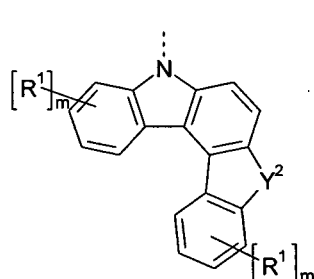
Formel (6-2c)



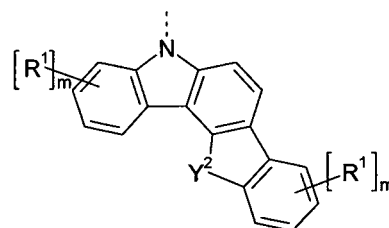
Formel (6-2d)

30

35



Formel (6-2e)



Formel (6-2f)

40

45

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

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen Y^2 und Y^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, $C(R^4)_2$ oder NR^4 , wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R^4 ungleich H ist, besonders bevorzugt für $C(R^4)_2$ oder NR^4 , wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R^4 ungleich H ist, und ganz besonders bevorzugt für $C(R^4)_2$.

50

[0034] Wenn Y^2 bzw. Y^3 für NR^4 steht, ist es bevorzugt, wenn dieser Rest R^4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, besonders bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann. Beispiele für geeignete Substituenten R^4 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirofluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1,3,5-Triazinyl, 4,6-Diphenyl-1,3,5-triazinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothienyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, wobei die Carbazolylgruppe am Stickstoffatom durch einen Rest R^5 ungleich H oder

55

D substituiert ist. Dabei können diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein, sind bevorzugt aber unsubstituiert. Dabei sind geeignete Strukturen R⁴ die gleichen Strukturen, wie sie vorne für R²-1 bis R²-18 abgebildet sind.

[0035] Wenn Y² für C(R⁴)₂ steht, ist es bevorzugt, wenn diese Reste R⁴ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen stehen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R⁴ ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann. Durch Ringbildung der beiden Substituenten R⁴ wird ein Spirosystem aufgespannt, beispielsweise ein Spirobifluoren bzw. Derivat eines Spirobifluorens, wenn die Gruppen R⁴ für Phenylgruppen stehen.

[0036] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht L für eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann. Besonders bevorzugt steht L gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Einfachbindung oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Ganz besonders bevorzugt steht L für eine Einfachbindung. Beispiele für geeignete aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme L sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, Biphenyl, Fluoren, Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Dibenzofuran, Dibenzothiophen und Carbazol, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

[0037] Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen Substituenten R¹ aufweisen, dann sind diese bevorzugt gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar²)₂, C(=O)Ar², P(=O)(Ar²)₂, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R¹, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann.

[0038] Besonders bevorzugt sind die Substituenten R¹ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar²)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3 oder 4 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R¹, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

[0039] Ganz besonders bevorzugt sind die Substituenten R¹ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Substituenten R¹ sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothiophenyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind. Dabei sind geeignete Strukturen R¹ die gleichen Strukturen, wie sie vorne für R²-1 bis R²-18 abgebildet sind.

[0040] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R⁵ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

[0041] Wenn die erfindungsgemäße Verbindung mit aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen substituiert ist, so ist es bevorzugt, wenn diese keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten

aromatischen Sechsringen aufweisen. Besonders bevorzugt weisen die Substituenten überhaupt keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit direkt aneinander kondensierten Sechsringen auf. Diese Bevorzugung ist mit der geringen Triplettenergie derartiger Strukturen zu begründen. Kondensierte Arylgruppen mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen, die dennoch auch erfindungsgemäß geeignet sind, sind Phenanthren und Triphenylen, da auch diese ein hohes Triplettniveau aufweisen.

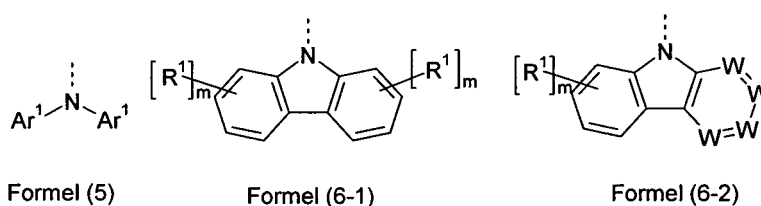
[0042] Die oben genannten Bevorzugungen können einzeln oder gemeinsam auftreten. Es ist bevorzugt, wenn die oben genannten Bevorzugungen gemeinsam auftreten.

[0043] Bevorzugt sind somit Verbindungen gemäß der oben genannten Formel (1a), für die gilt:

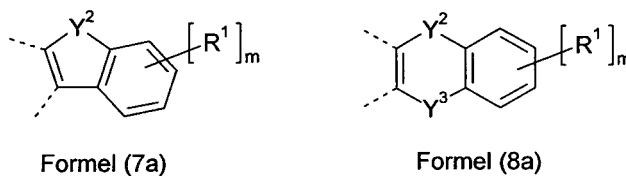
L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

HetAr ist eine Gruppe gemäß einer der oben aufgeführten Formeln (2-1) bis (2-10), (3-1) oder (4-1);

N^1 ist eine Gruppe der folgenden Formel (5), (6-1) oder (6-2),



zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (7a) oder (8a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR^1 und bevorzugt für CH,



Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

Y^2, Y^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, NR^4 oder $C(R^4)_2$, wobei der Rest R^4 , der an N gebunden ist, ungleich H ist;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar^2)_2$, $C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R^1 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann;

EP 3 174 954 B1

- R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen;
- R⁴ ist für Y² bzw. Y³ = NR⁴ ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann; und ist für Y² bzw. Y³ = C(R⁴)₂ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R⁴ ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann;
- R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann;
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0, 1 oder 2;
- m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1, 2 oder 3;
- die weiteren Symbole haben die oben genannten Bedeutungen.
[0044] Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der oben genannten Formeln (1b) bis (1g), für die gilt:
- L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;
- HetAr ist eine Gruppe gemäß einer der oben aufgeführten Formeln (2-1a) bis (2-10a), (3-1a) oder (4-1a);
- N¹ ist eine Gruppe der oben aufgeführten Formel (5), (6-1) oder (6-2a) bis (6-2f);
- Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothienyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind, und ist insbesondere ausgewählt aus den oben aufgeführten Gruppen der Formeln (Ar¹-1) bis (Ar¹-20);
- Y², Y³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR⁴ oder C(R⁴)₂, wobei der Rest R⁴, der an N gebunden ist, ungleich H ist, und ist insbesondere C(R⁴)₂;
- R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar²)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3 oder 4 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R¹, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; insbesondere bevorzugt ist R¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nichtaromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;

EP 3 174 954 B1

R² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein können, und ist insbesondere ausgewählt aus den Gruppen der oben aufgeführten Strukturen R²-1 bis R²-18;

R³ ist H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen;

R⁴ ist für Y² bzw. Y³ = NR⁴ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1,3,5-Triazinyl, 4,6-Diphenyl-1,3,5-triazinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, wobei die Carbazolylgruppe am Stickstoffatom durch einen Rest R⁵ ungleich H oder D substituiert ist, wobei diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein können; besonders bevorzugt sind die vorn abgebildeten Strukturen R²-1 bis R²-18; und ist für Y² bzw. Y³ = C(R⁴)₂ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R⁴ ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann;

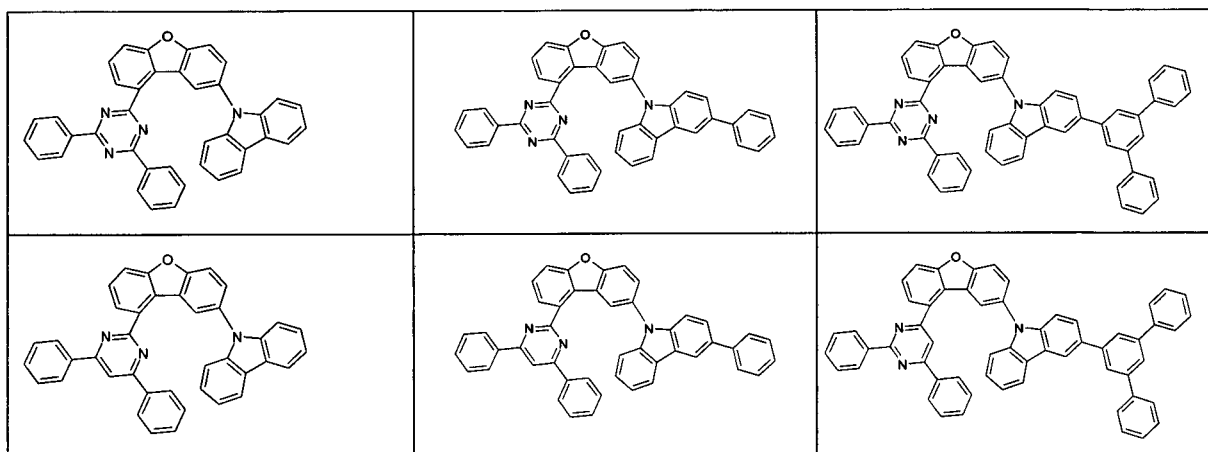
R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;

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

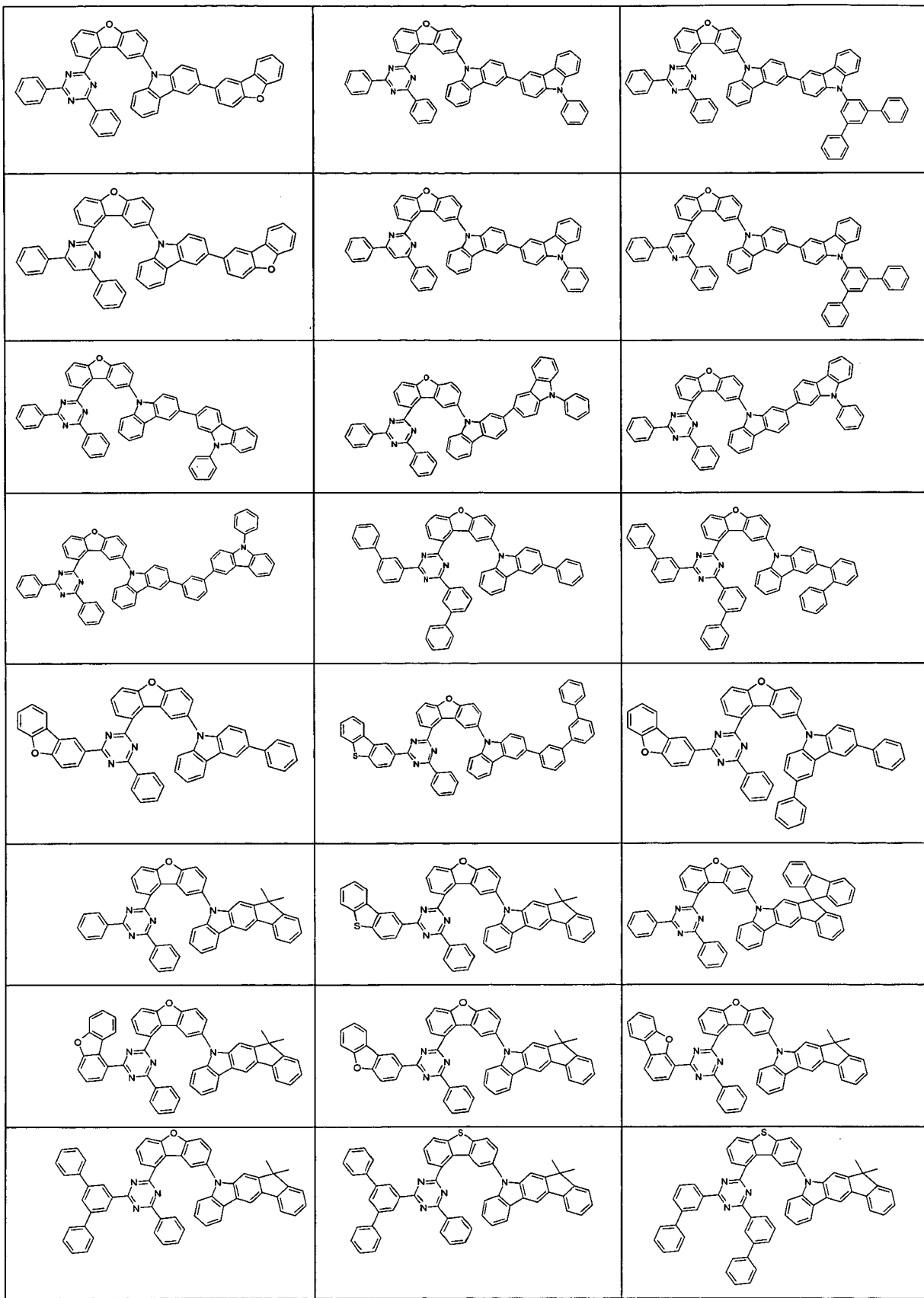
m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;

die weiteren Symbole haben die oben genannten Bedeutungen.

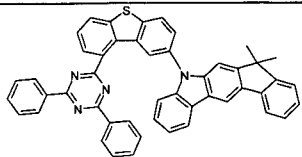
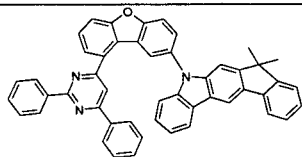
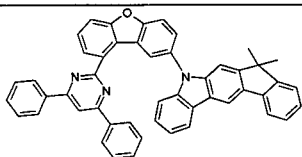
[0045] Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Verbindungen sind die nachstehend gezeigten Strukturen.



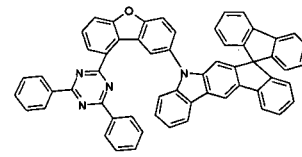
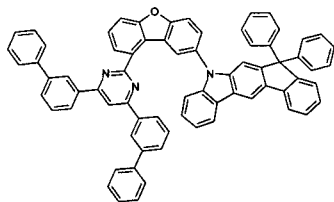
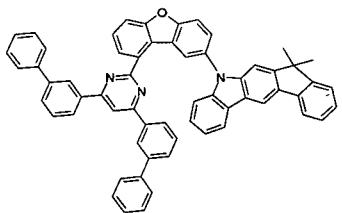
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55



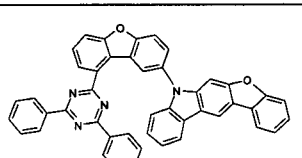
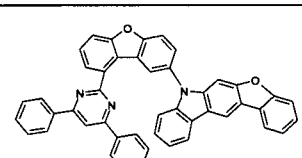
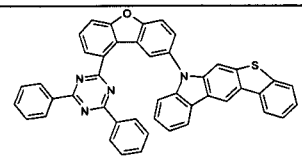
5



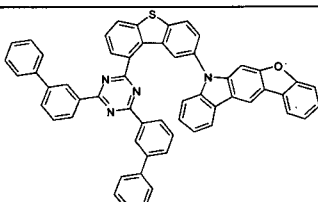
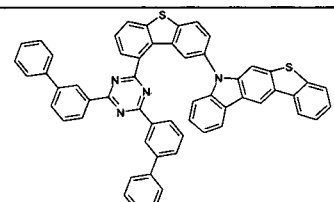
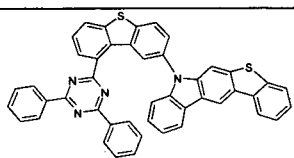
10



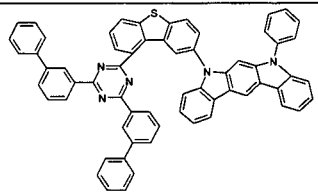
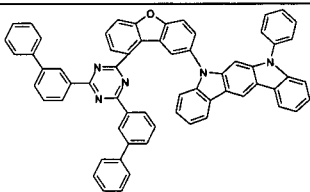
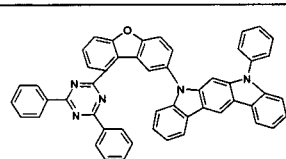
15



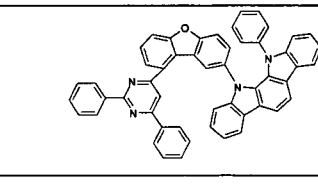
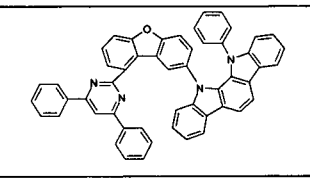
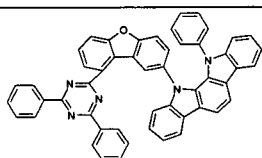
20



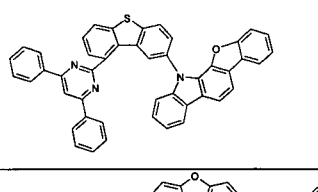
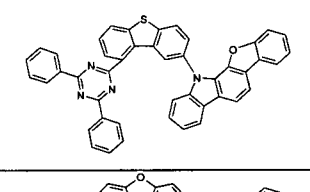
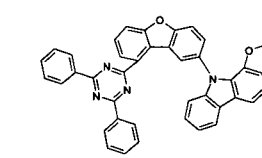
25



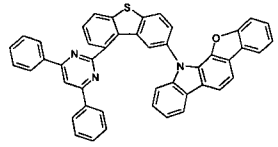
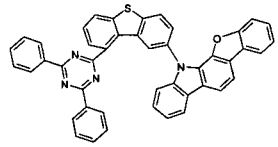
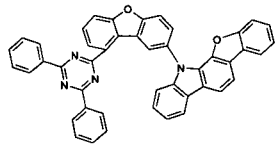
30



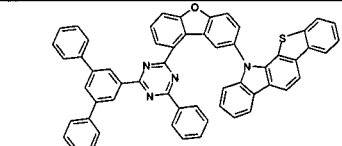
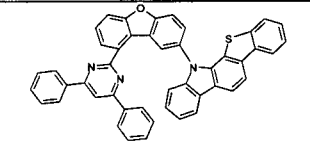
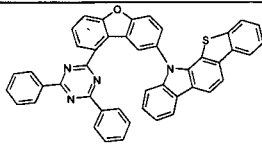
35



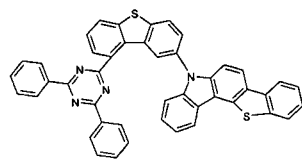
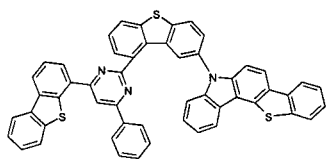
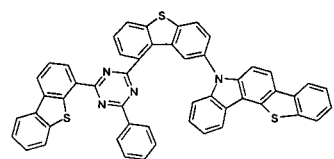
40



45

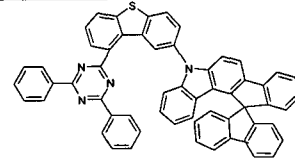
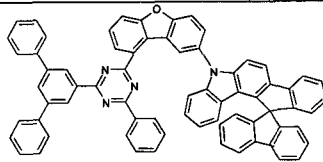
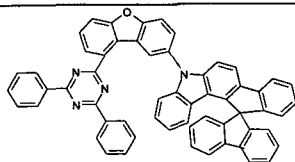


50

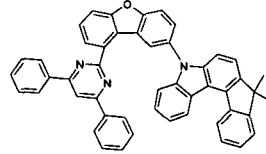
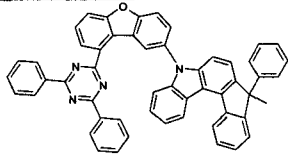
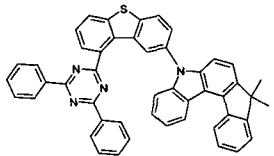


55

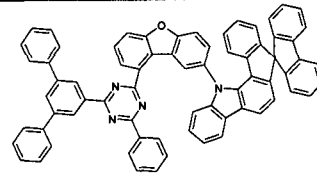
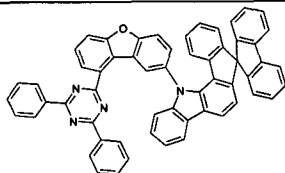
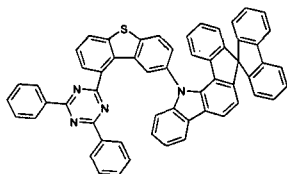
5



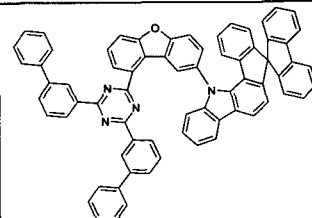
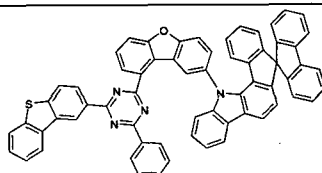
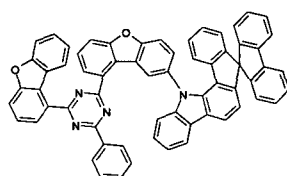
10



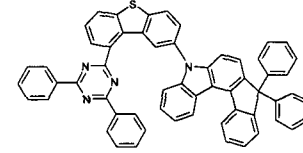
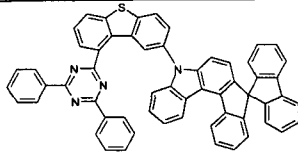
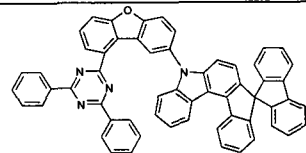
15



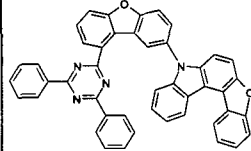
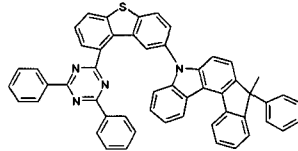
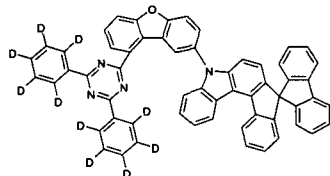
20



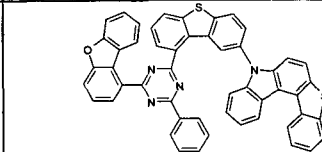
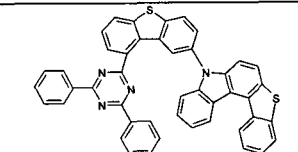
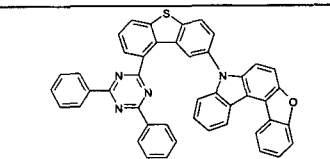
25



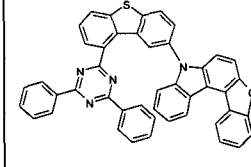
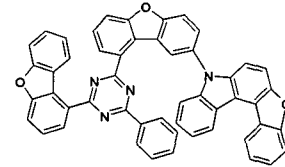
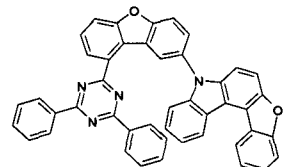
30



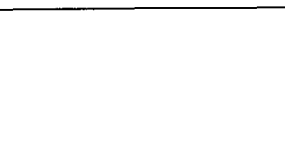
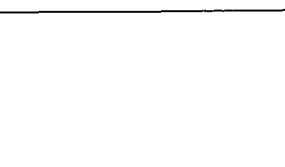
35



40



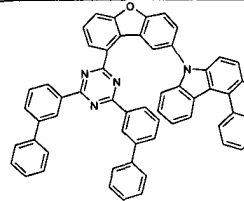
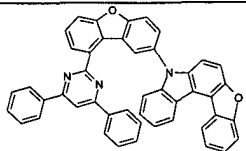
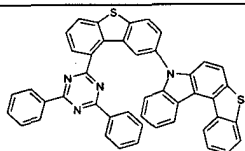
45



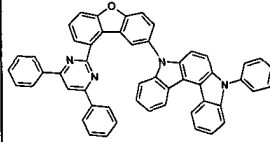
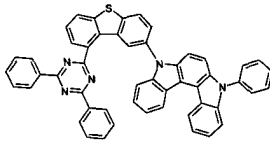
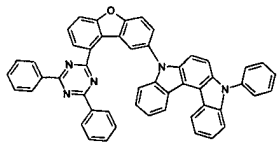
50

55

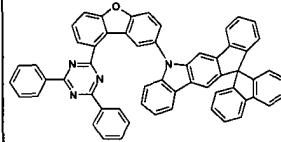
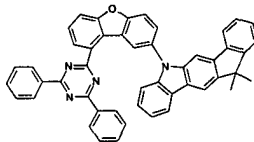
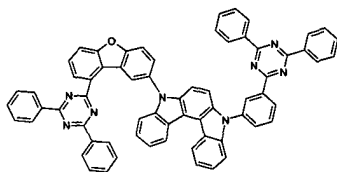
5



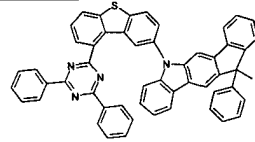
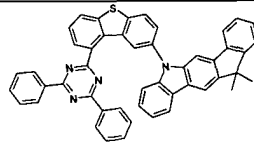
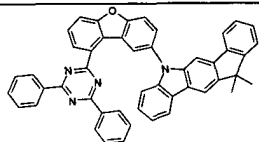
10



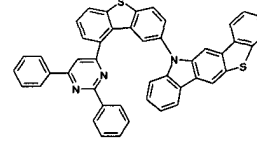
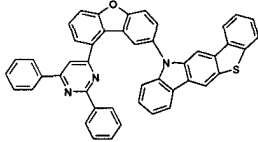
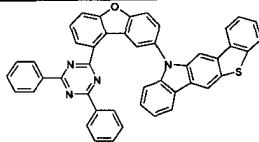
15



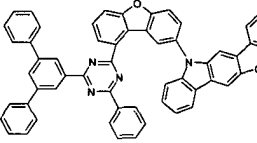
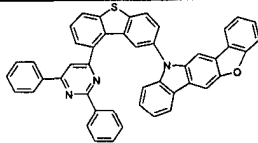
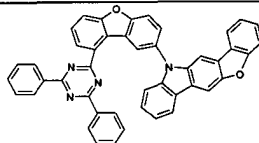
20



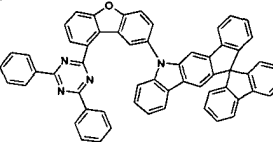
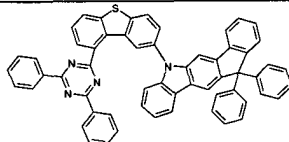
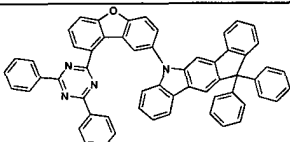
25



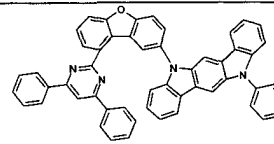
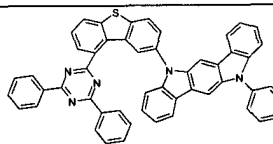
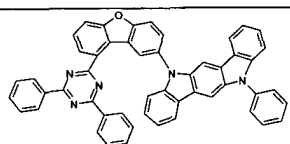
30



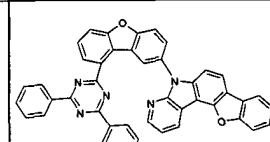
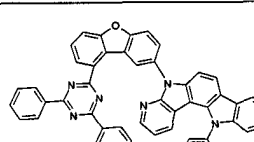
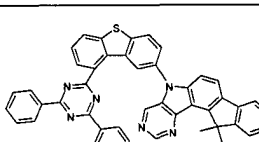
35



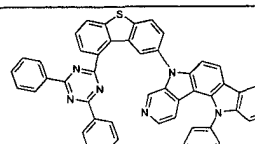
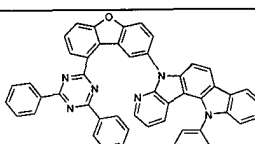
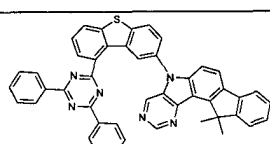
40



45

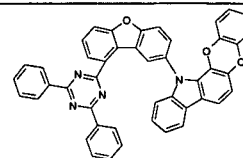
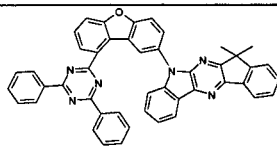
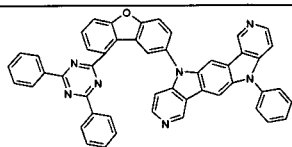


50

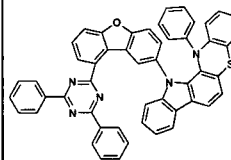
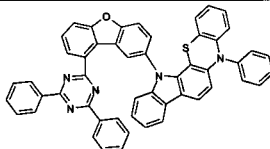
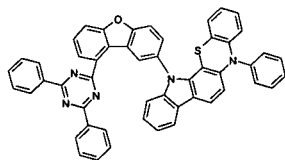


55

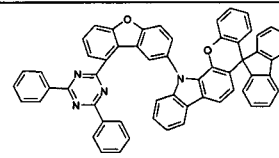
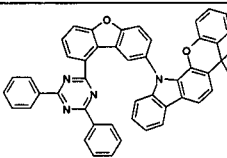
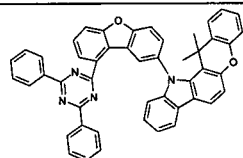
5



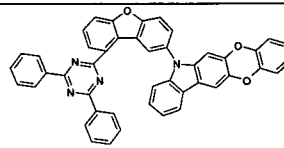
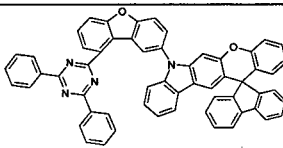
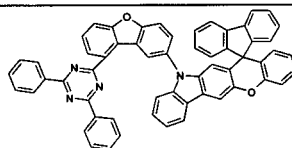
10



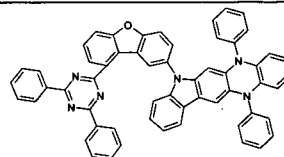
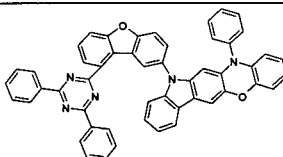
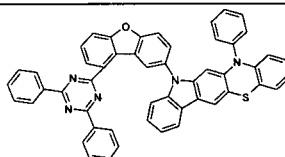
15



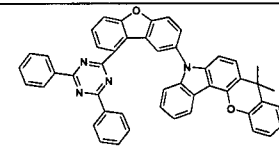
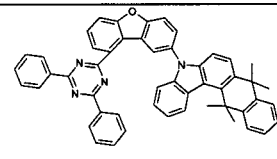
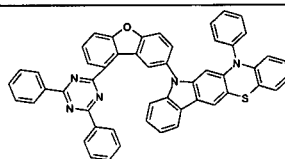
20



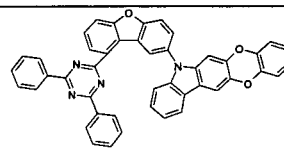
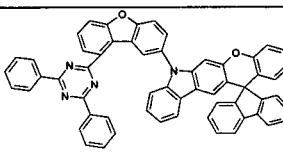
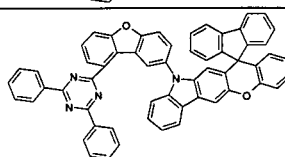
25



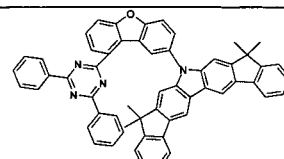
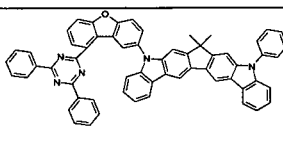
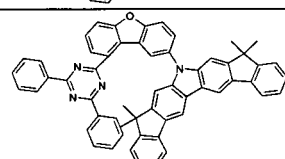
30



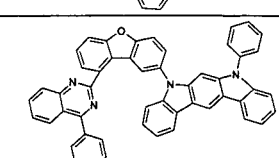
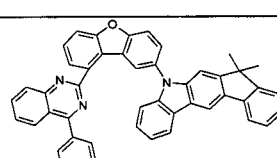
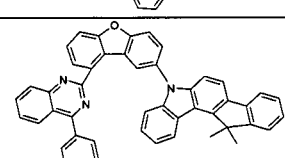
35



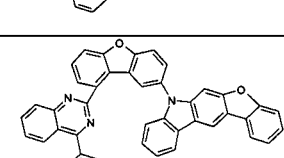
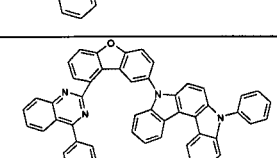
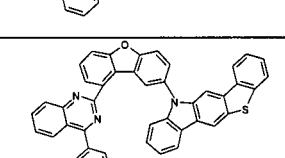
40



45

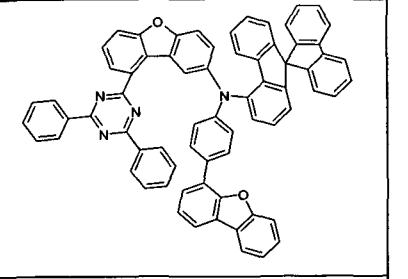
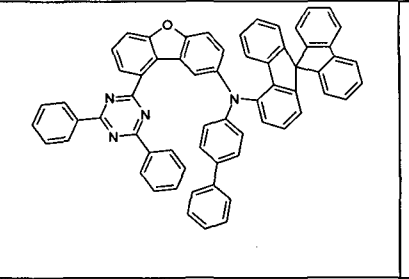
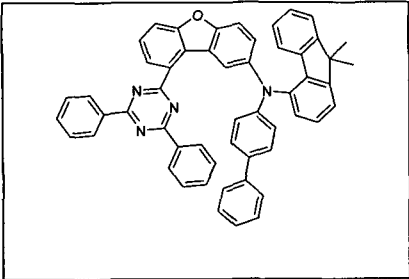


50

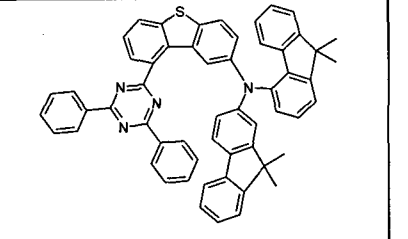
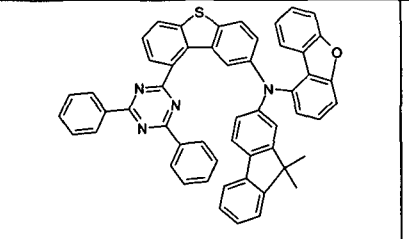
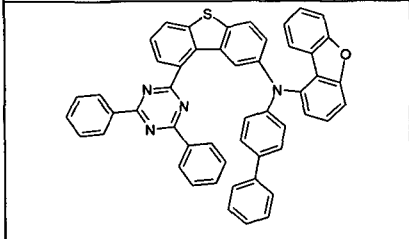


55

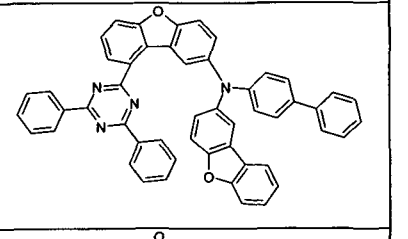
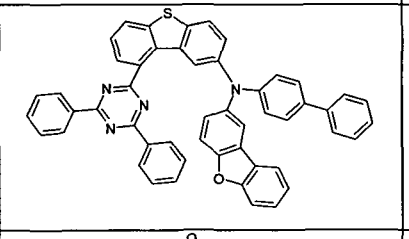
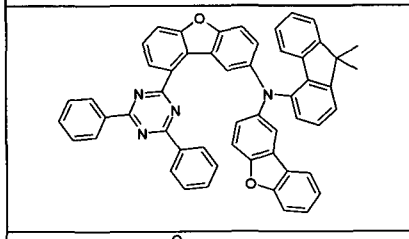
5



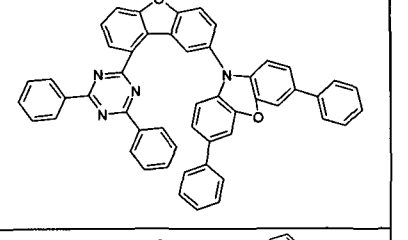
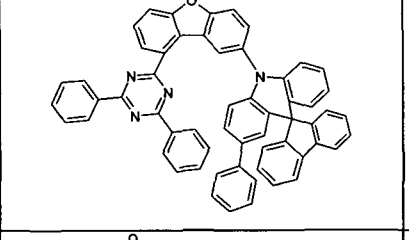
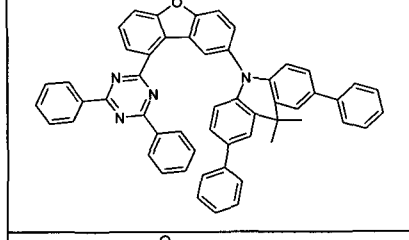
10



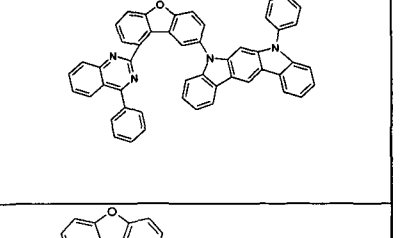
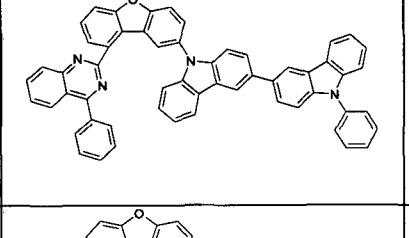
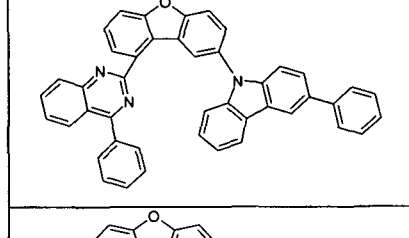
15



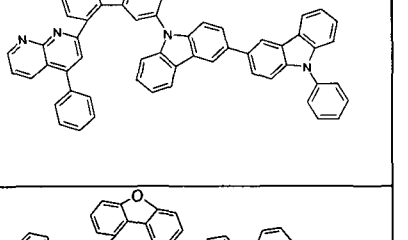
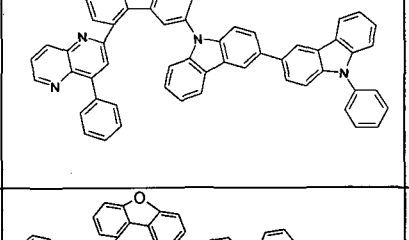
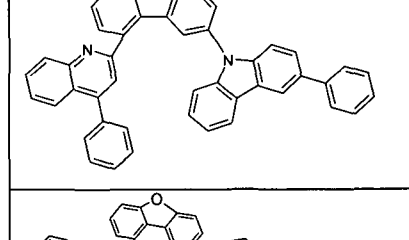
20



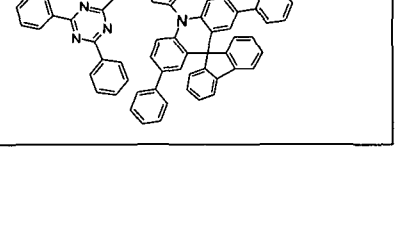
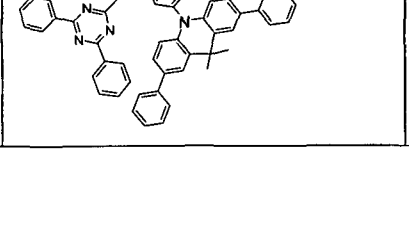
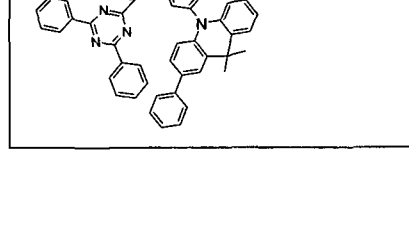
25



30



35



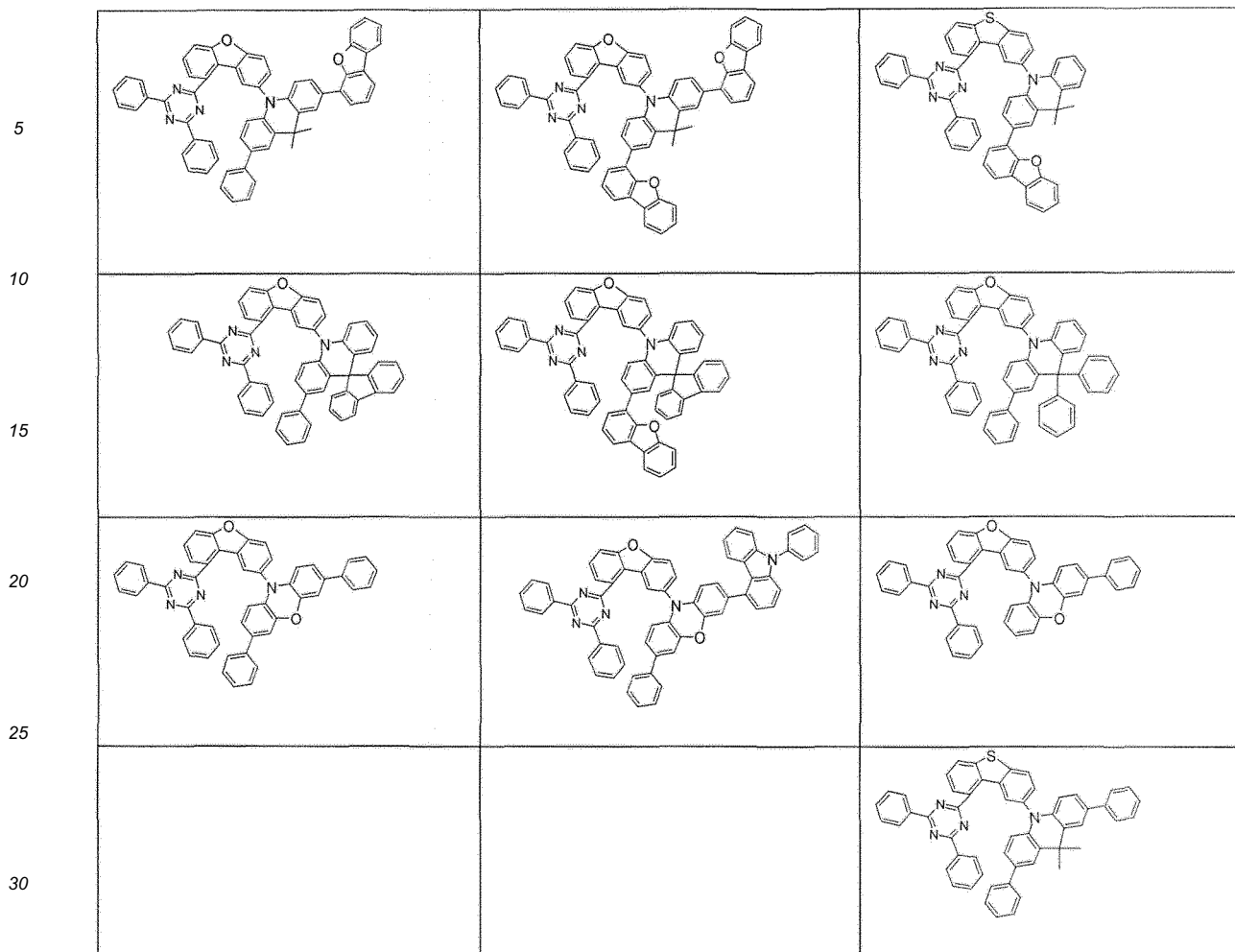
40



45

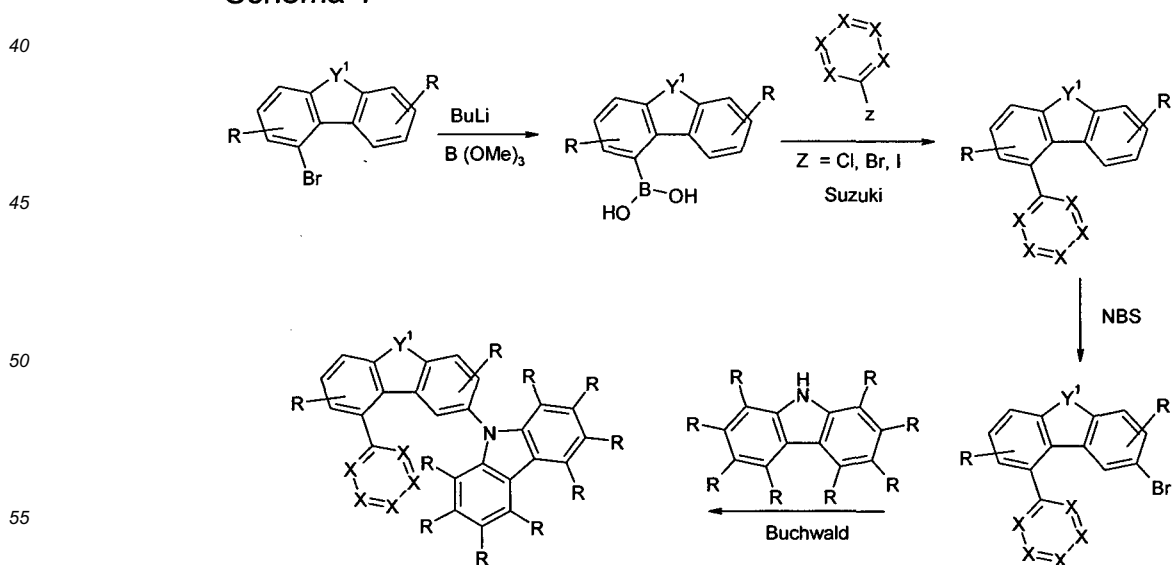
50

55



[0046] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Suzuki-Kupplung, Ullmann-Kupplung, Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc., dargestellt werden. Ein geeignetes Syntheseverfahren ist allgemein im folgenden Schema 1 dargestellt.

Schema 1



[0047] Die Synthese geht von 1-Halogen-Dibenzofuran bzw. -Dibenzothiophen aus, welches zur entsprechenden

Boronsäure bzw. einem Boronsäurederivat umgesetzt wird. Im nächsten Schritt kann die Gruppe HetAr durch Suzuki-Kupplung eingeführt werden. Die Halogenierung, beispielsweise mit NBS, erfolgt selektiv in 8-Position des Dibenzofurans bzw. Dibenzothiophens. Im letzten Schritt kann in dieser Position, beispielsweise durch eine Hartwig-Buchwald-Kupplung, die Gruppe N¹ eingeführt werden.

[0048] Das gezeigte, allgemeine Verfahren zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen ist exemplarisch. Der Fachmann kann alternative Synthesewege im Rahmen seines allgemeinen Fachwissens entwickeln.

[0049] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen, ausgehend von 1-Halogen-Dibenzofuran bzw. 1-Halogen-Dibenzothiophen, wobei das Halogen bevorzugt Brom ist, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- (1) optional Umsetzung der Halogengruppe zu einer Boronsäure bzw. einem Boronsäurederivat;
- (2) Einführung der Gruppe HetAr durch eine Kupplungsreaktion, insbesondere eine Suzuki-Kupplung;
- (3) Halogenierung, insbesondere Bromierung, des Dibenzofurans bzw. Dibenzothiophens in 8-Position;
- (4) Einführung der Gruppe N¹ durch eine Kupplungsreaktion, insbesondere eine Hartwig-Buchwald-Kupplung.

[0050] Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

[0051] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch mindestens eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise eine emittierende Verbindung, insbesondere ein phosphoreszierender Dotand, und/oder ein weiteres Matrixmaterial. Geeignete emittierende Verbindungen und weitere Matrixmaterialien sind hinten im Zusammenhang mit der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aufgeführt. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

[0052] Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Mischungen eignen sich für die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung. Dabei wird unter einer elektronischen Vorrichtung eine Vorrichtung verstanden, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei aber auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

[0053] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Mischungen in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

[0054] Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen oder Mischungen. Dabei gelten die oben für die Verbindung ausgeführten Bevorzugungen auch für die elektronischen Vorrichtungen.

[0055] Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen farbstoff-sensibilisierten Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und "organic plasmon emitting devices" (D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4), bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), insbesondere phosphoreszierenden OLEDs.

[0056] Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten

(Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Zwischenschichten (Interlayer) eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Es kann sich dabei um fluoreszierende oder um phosphoreszierende Emissionsschichten handeln oder um Hybrid-Systeme, bei denen fluoreszierende und phosphoreszierende Emissionsschichten miteinander kombiniert werden.

[0057] Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution. Dabei gelten die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

[0058] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial enthält.

[0059] Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit Spinmultiplizität > 1 , insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

[0060] Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

[0061] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 oder gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 11003232.3, Triphenylenderivaten, z. B. gemäß WO 2012/048781, oder Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865 oder WO 2011/137951. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

[0062] Bevorzugte Co-Host-Materialien sind Triarylaminderivate, insbesondere Monoamine, Lactame, Carbazolderivate und Indenocarbazolderivate.

[0063] Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettmitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzmitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Verbindungen, die die oben genannten Metalle enthalten, als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

[0064] Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982, WO 2014/023377, WO 2014/094962, WO 2014/094961 oder WO 2014/094960 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

[0065] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/ oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder die Elektroneninjektionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 2009/030981 beschrieben.

[0066] Weiterhin ist es möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer in einer Lochblockier- oder Elektronentransportschicht einzusetzen. Dies gilt insbesondere für erfindungsgemäße Verbindungen, die keine Carbazolstruktur aufweisen. Diese können bevorzugt auch mit einer oder mehreren weiteren elektronentransportierenden Gruppen substituiert sein, beispielsweise Benzimidazolgruppen.

[0067] In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen.

[0068] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren aufgebracht werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder höher ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

[0069] 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 aufgebracht werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

[0070] 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. Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

[0071] Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, die emittierende Schicht aus Lösung aufzubringen und die Elektronentransportschicht aufzudampfen.

[0072] Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

[0073] Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen generell sehr gute Eigenschaften auf. Insbesondere ist bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen die Lebensdauer wesentlich besser im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik. Dabei sind die weiteren Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere die Effizienz und die Spannung, ebenfalls besser oder zumindest vergleichbar. Weiterhin

weisen die Verbindungen eine hohe Glasübergangstemperatur und eine hohe thermische Stabilität auf.

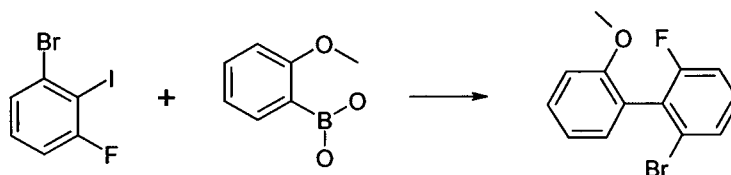
[0074] Die Erfindung wird nun durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

5 Beispiele

[0075] Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Zu den literaturbekannten Verbindungen sind jeweils auch die entsprechenden CAS-Nummern angegeben.

a) Synthese von 6-Brom-2-fluor-2'-methoxy-biphenyl

[0076]

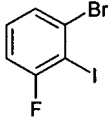
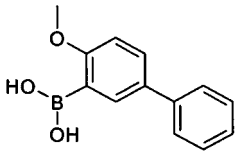
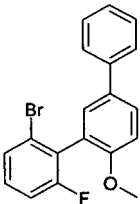


[0077] 200 g (664 mmol) 1-Brom-3-fluor-2-iod-benzol, 101 g (664 mmol) 2-Methoxyphenylboronsäure und 137.5 g (997 mmol) Natriumtetraborat werden in 1000 mL THF und 600 ml Wasser gelöst und entgast. Es wird mit 9.3 g (13.3 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 1 g (20 mmol) Hydraziniumhydroxid versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 70 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Ausbeute: 155 g (553 mmol), 83 % der Theorie.

[0078] Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
35	 [1000576-09-9]			77%
40		 [1379680-54-2]		74%
50		 [1199350-14-5]		76%

(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
a4		 [1114496-44-4]		71%

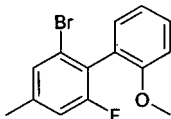
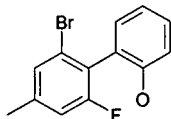
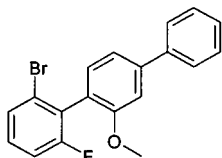
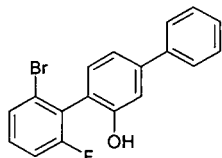
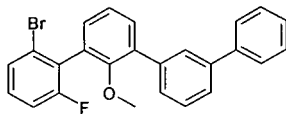
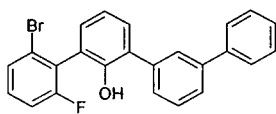
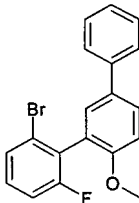
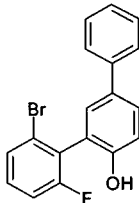
b) Synthese von 6'-Brom-2'-fluor-biphenyl-2-ol

[0079]



[0080] 112 g (418 mmol) 6-Bromo-2-fluor-2'-methoxy-biphenyl werden in 2 L Dichlormethan gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 90 min. 41.0 ml (431 mmol) Bortribromid zugetropft und über Nacht weiter gerührt. Das Gemisch wird langsam mit Wasser versetzt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, einrotiert und chromatographisch gereinigt. Ausbeute: 104 g (397 mmol), 98 % der Theorie.

[0081] Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
b1			92%
b2			90%
b3			93%
b4			94%

c) Synthese von 1-Brom-dibenzofuran

[0082]

EP 3 174 954 B1



5

10

[0083] 111 g (416 mmol) 6'-Brom-2'-fluor-biphenyl-2-ol werden in 2 L DMF (max. 0.003 % H₂O) SeccoSolv® gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden portionsweise 20 g (449 mmol) Natriumhydrid (60% Suspension in Paraffinöl) zugegeben, nach beendeter Zugabe 20 min. nachgerührt und dann für 45 min. auf 100 °C erhitzt. Das Gemisch wird nach dem Abkühlen langsam mit 500 ml Ethanol versetzt, komplett einrotiert und chromatographisch gereinigt. Ausbeute: 90 g (367 mmol), 88.5 % der Theorie.

[0084] Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

15

20

25

30

35

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
c1			81%
c2			78%
c3			73%
c4			79%

40

d) Synthese von Dibenzofuran-1-boronsäure

[0085]

45

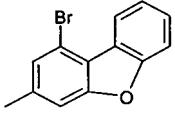
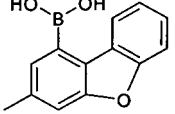
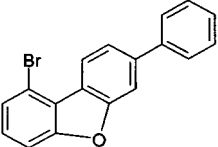
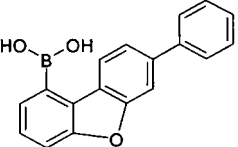
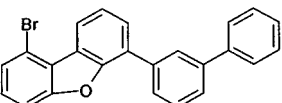
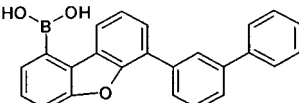
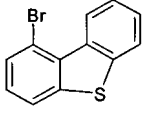
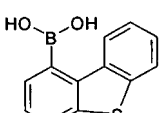


50

55

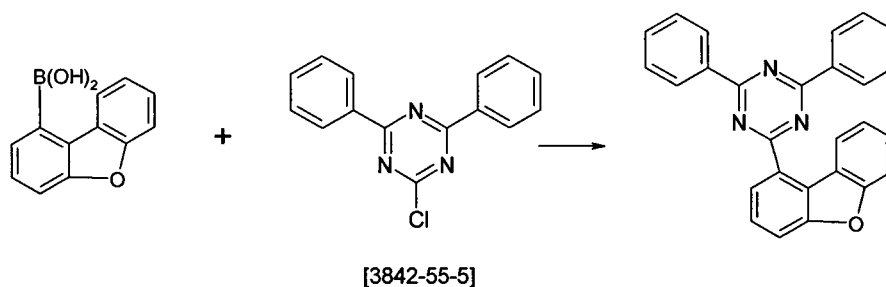
[0086] 180 g (728 mmol) 1-Brom-dibenzofuran werden in 1500 mL trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird mit 305 mL (764 mmol / 2.5 M in Hexan) n-Butyllithium innerhalb von ca. 5 min. versetzt und anschließend für 2.5 h bei -78 °C nachgerührt. Bei dieser Temperatur wird mit 151 g (1456 mmol) Borsäuretrimethylester möglichst zügig versetzt und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen (ca. 18 h). Die Reaktionslösung wird mit Wasser gewaschen und der ausgefallene Feststoff und die organische Phase mit Toluol azeotrop getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Toluol/Methylenchlorid bei ca. 40 °C ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 146 g (690 mmol), 95 % der Theorie.

[0087] Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
5			81%
10			78%
15			73%
20	 [65642-94-6]		73%

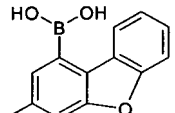
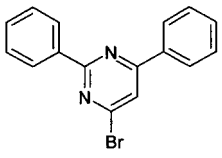
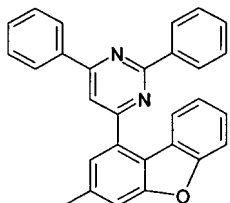
e) Synthese von 2-Dibenzofuran-1-yl-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin

[0088]

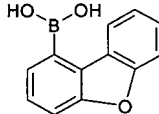
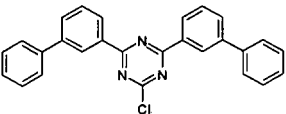
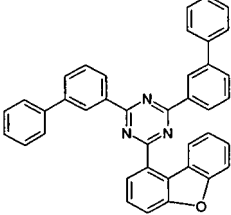
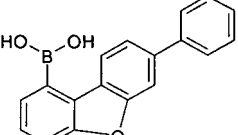
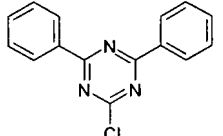
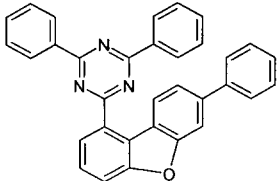
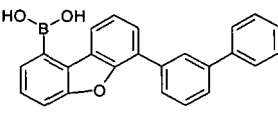
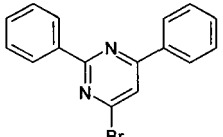
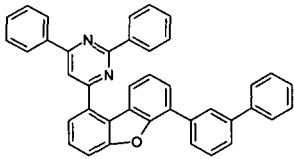
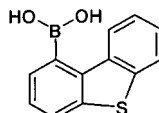
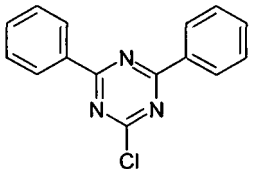
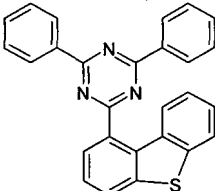
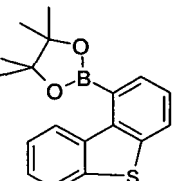
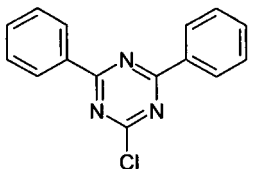
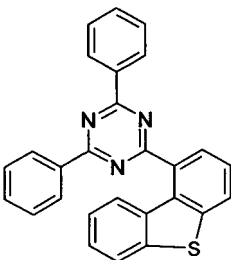


[0089] 23 g (110.0 mmol) Dibenzofuran-1-boronsäure, 29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 21 g (210.0 mmol) Natriumcarbonat werden in 500 mL Ethylenglycoldiaminether und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit je 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 37 g (94 mmol), entsprechend 87 % der Theorie.

[0090] Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

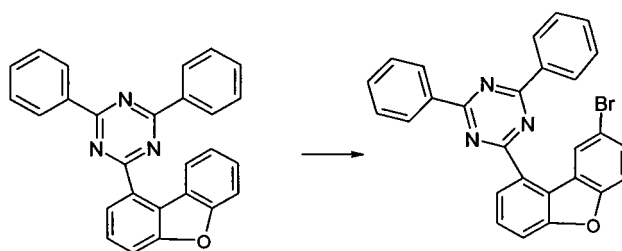
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
50		 [40734-24-5]		73%
55				

(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 10 e2				82%
15 e3		 [3842-55-5]		73%
20 25 e4		 [40734-4-5]		72%
30 e5				63%
35 40 e6	 [1434286-69-7]			76%

f) Synthese von 2-(8-Brom-dibenzofuran-1-yl)-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin

[0091]



[0092] 70 g (190.0 mmol) 2-Dibenzofuran-1-yl-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin werden in 2000 mL Essigsäure(100%) und

EP 3 174 954 B1

2000 mL Schwefelsäure (95-98%) suspendiert. Zu dieser Suspension werden portionsweise 34 g (190 mmol) NBS zugegeben und 2 h in Dunkelheit gerührt. Danach wird mit Wasser/ Eis versetzt, der Feststoff abgetrennt und mit Ethanol nachgewaschen. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 80 g (167 mmol), entsprechend 87 % der Theorie.

5 [0093] Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

10

15

20

25

30

35

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
f1			80%
f2			41%
f3			52%
f4			64%

40

[0094] Im Falle von Thiophen-Derivaten wird Nitrobenzol statt Schwefelsäure und elementares Brom an Stelle von NBS eingesetzt:

45

50

55

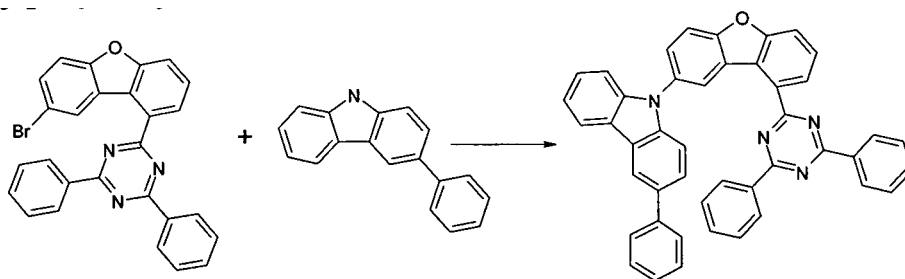
f5			55%
f6			52%

g) Synthese von 9-[9-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-dibenzofuran-2-yl]-3-phenyl-9H-carbazol

[0095]

5

10



15 [0096] Eine entgaste Lösung von 70 g (147 mmol) 2-(8-Brom-dibenzofuran-1-yl)-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin und 35.7 g (147 mmol) 3-Phenyl-9H-carbazol in 600 mL Toluol wird 1 h mit N_2 gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 2.09 mL (8.6 mmol) $P(tBu)_3$, dann mit 1.38 g (6.1 mmol) Palladium(II)-acetat versetzt, anschließend werden 17.7 g (185 mmol) NaOtBu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 500 mL Wasser zugesetzt. Die wässrige Phase wird mit 3 x 50 mL Toluol gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Danach wird das Rohprodukt über Kieselgel mit Heptan/Essigsäureester (20/1) chromatographisch gereinigt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-6}$ mbar) sublimiert. Die Ausbeute beträgt 74.8 g (116 mmol), entsprechend 80% der Theorie.

20

[0097] Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

25

30

35

40

45

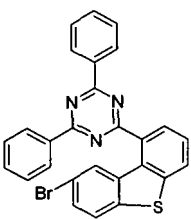
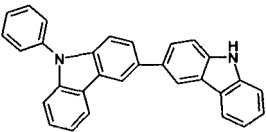
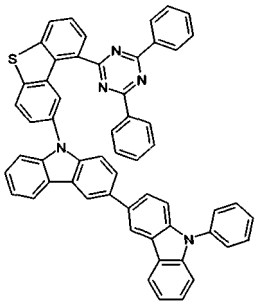
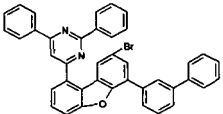
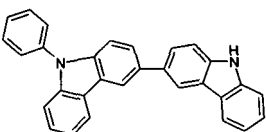
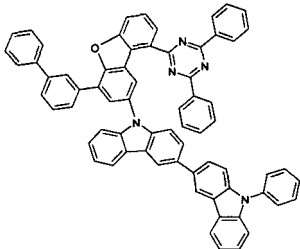
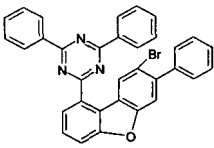
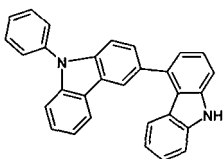
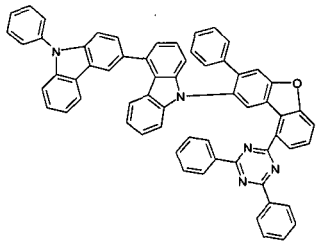
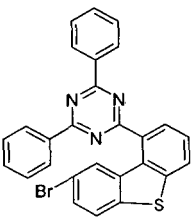
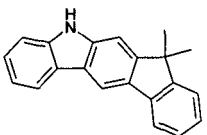
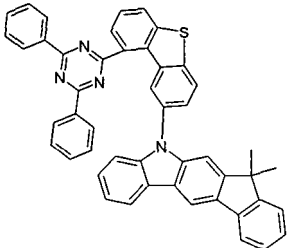
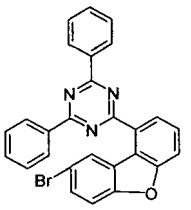
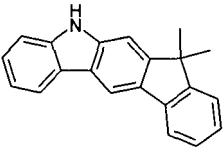
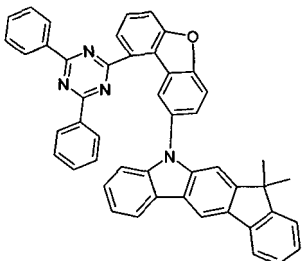
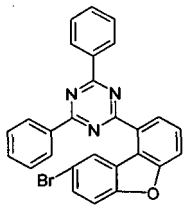
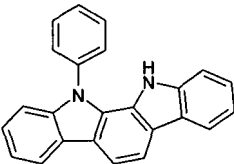
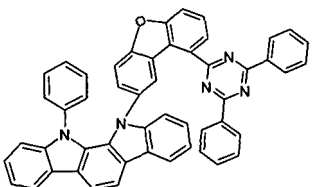
50

55

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
g1		 [103012-26-6]		87%
g2		 [1447708-58-8]		80%
g3		 [1060735-14-9]		67%

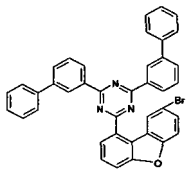
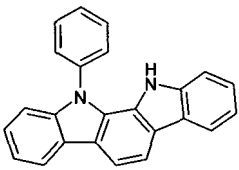
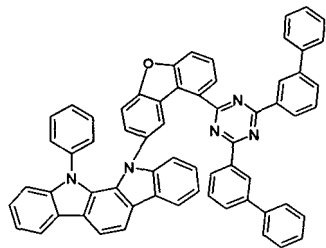
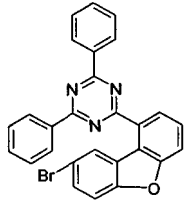
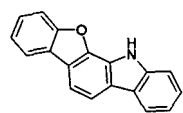
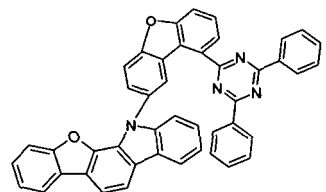
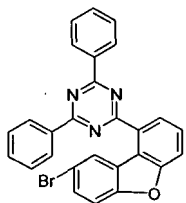
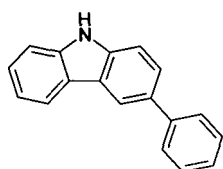
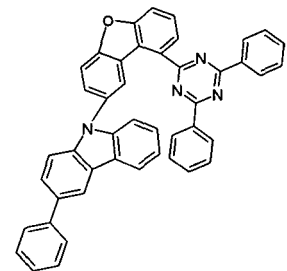
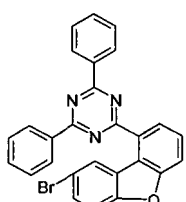
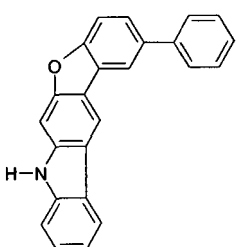
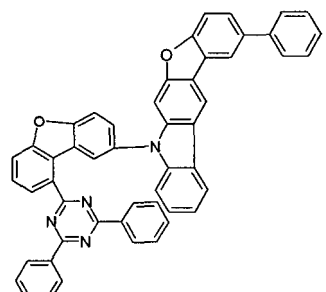
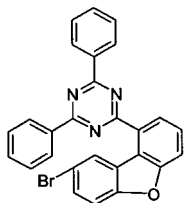
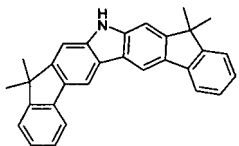
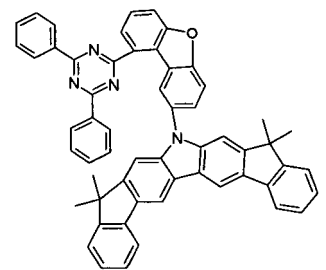
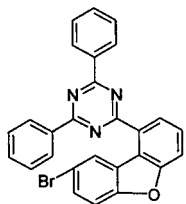
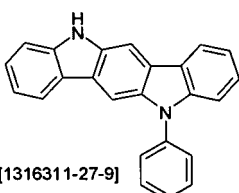
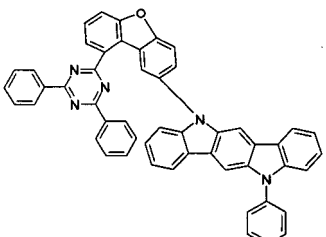
EP 3 174 954 B1

(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 10	g4 	[1345202-03-0] 		78%
15 20	g5 	[1345202-03-0] 		74%
25 30	g6 	[1407183-66-7] 		57%
35 40	g7 	[1257220-47-5] 		81%
45 50	g8 	[1257220-47-5] 		83%
55	g9 	[1024598-06-8] 		87%

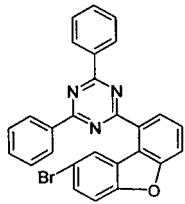
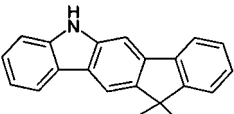
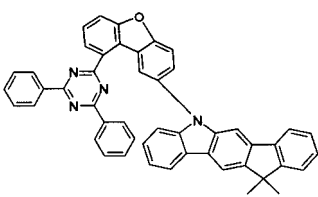
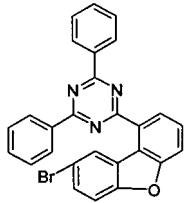
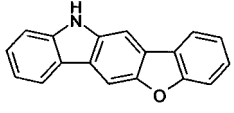
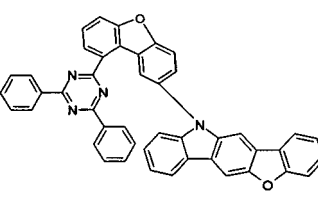
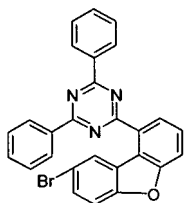
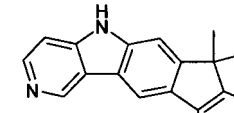
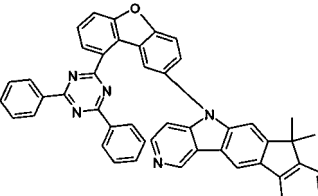
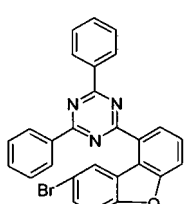
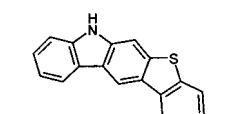
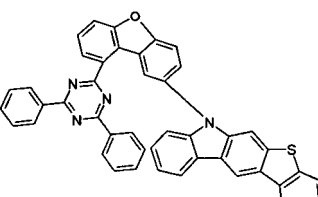
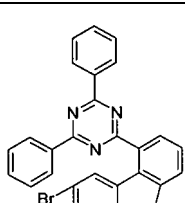
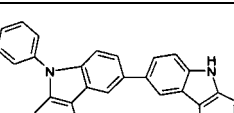
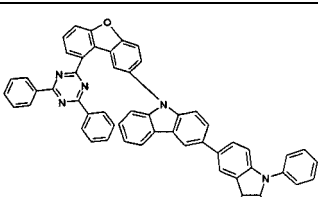
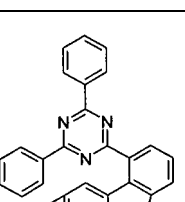
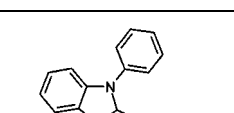
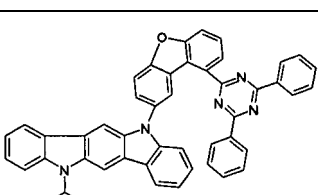
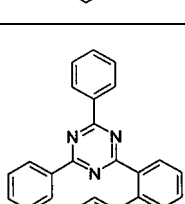
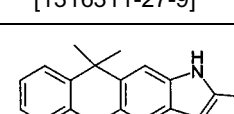
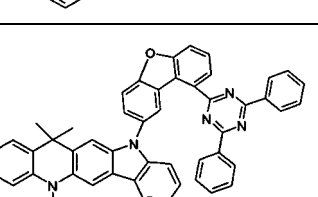
EP 3 174 954 B1

(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 g10 10		 [1024598-06-8]		80%
15 g11 20		 [1338919-70-2]		81%
25 g12 30		 [103012-26-6]		88%
35 g13 40		 [1439927-96-4]		73%
45 g14 50		 [1373281-72-1]		79%
55 g15		 [1316311-27-9]		84%

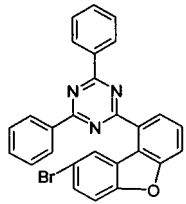
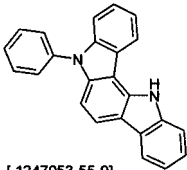
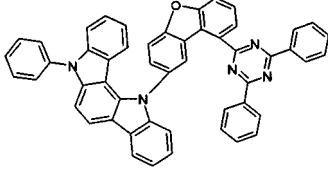
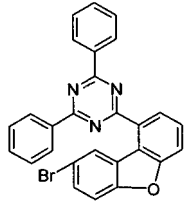
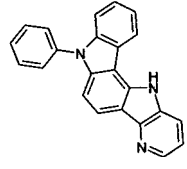
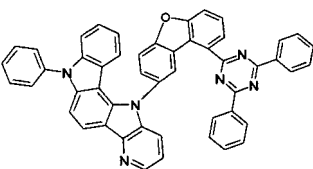
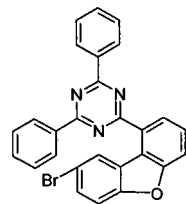
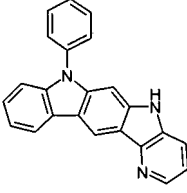
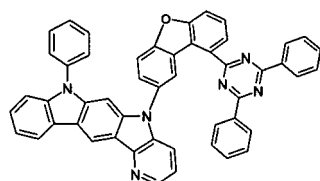
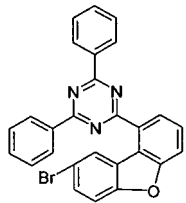
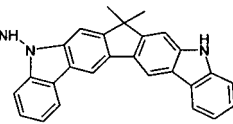
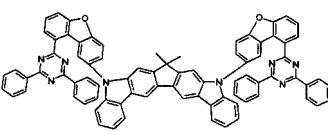
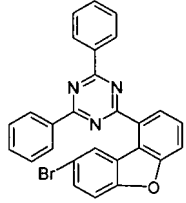
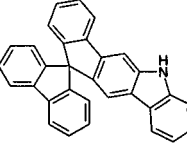
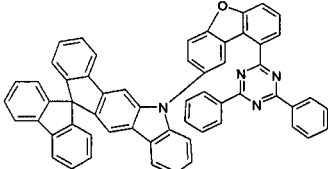
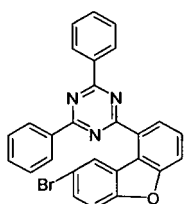
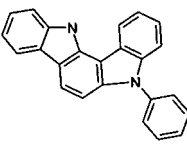
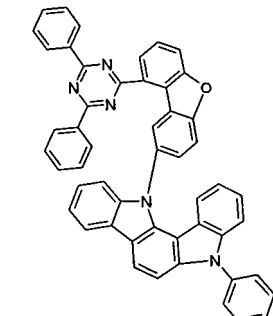
EP 3 174 954 B1

(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 g16		 [1260228-95-2]		59%
10 g17		 [1199350-22-5]		62%
15 g18		 [1257248-14-8]		72%
20 g19		 [1255309-04-6]		69%
25 g20		 [13,45202-03-0]		72%
30 g21		 [1316311-27-9]		62%
35 g22		 [1361126-04-6]		65%

EP 3 174 954 B1

(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 g23		 [1247053-55-9]		61%
10 g24		 [1246308-90-6]		73%
15 g25		 [1246308-88-2]		80%
20 g26		 [1257248-71-7]		69%
25 g27		 [1219841-59-4]		71%
30 g28		 [1247053-55-9]		72%

55

(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 10	g29 	[1246308-85-9] 		63%
15 20	g30 	[1259280-39-1] 		72%
25 30 35	g31 	[1439889-64-1] 		82%
40 45 50	g32 	[1255308-97-4] 		63%

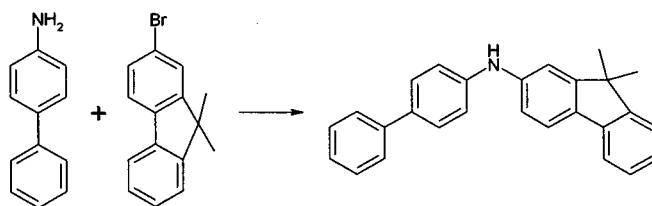
h) Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amine

[0098]

55

EP 3 174 954 B1

5



10
15
[0099] 24.0 g (142 mmol, 1.2 eq.) 4-Aminobiphenyl (CAS 92-67-1) werden zusammen mit 32.0 g (117 mmol, 1.0 eq.) 2-Brom-9,9'-dimethylfluoren (CAS 28320-31-2) in 950 ml Toluol vorgelegt und 30 Minuten mit Argon gesättigt. Anschließend werden 1.0 g (1.8 mmol, 0.02 eq.) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (CAS 12150-46-8), 350 mg (1.6 mmol, 0.01 eq.) Palladium(II)-acetat (CAS 3375-31-3) und 29 g (300 mmol, 2.6 eq.) Natrium-*tert*-butylat (CAS 865-48-5) zugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz mit 300ml Toluol verdünnt und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das braune Öl wird mit 50 ml Ethylacetat versetzt und in eine Mischung aus Heptan/Essigester 20:1 gegeben. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt und mit Heptan gewaschen. Nach Trocknung werden 29 g (80 mmol, 69 %) des gewünschten Produkts h mit einer HPLC-Reinheit von 99.1% erhalten.

[0100] Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

20

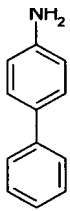
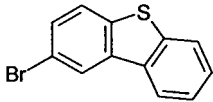
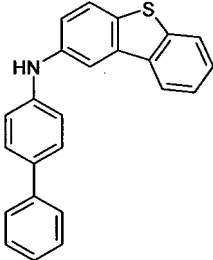
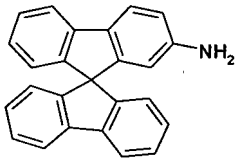
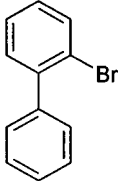
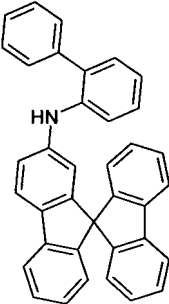
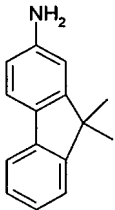
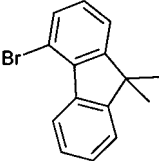
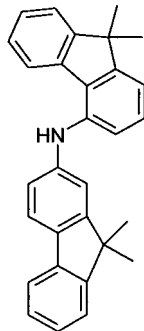
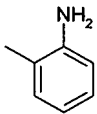
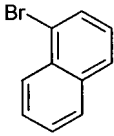
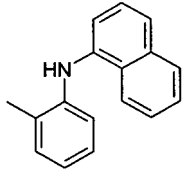
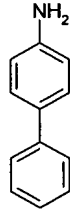
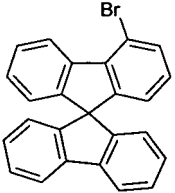
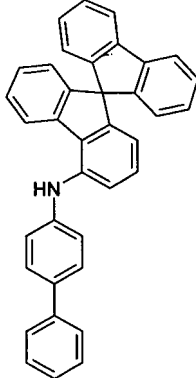
Nr.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
h1	 92-67-1	 2052-07-5	 71%	
h2	 92-67-1	 942615-32-9	 61%	
h3	 92-67-1	 955959-84-9	 78%	

50

55

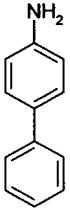
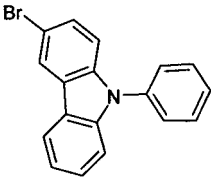
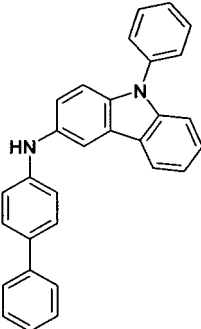
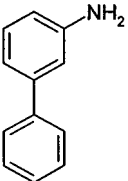
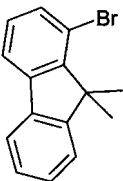
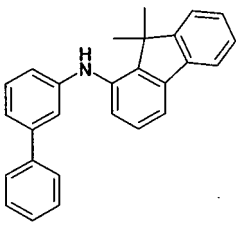
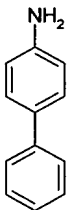
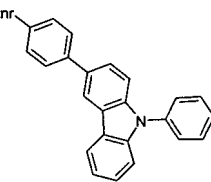
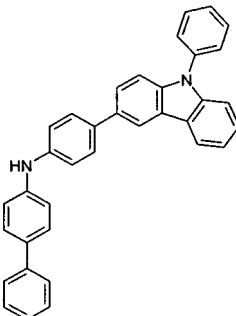
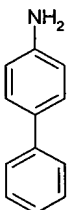
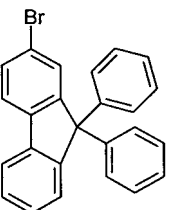
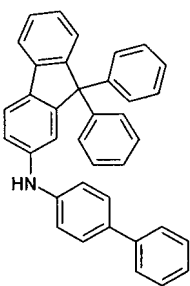
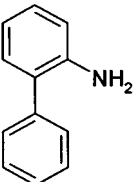
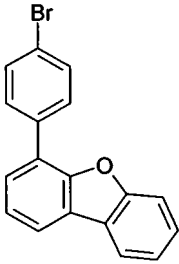
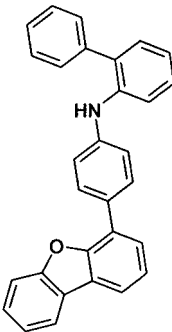
EP 3 174 954 B1

(fortgesetzt)

Nr.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 h4	 <p>92-67-1</p>	 <p>22439-61-8</p>		82%
15 h5	 <p>118951-68-1</p>	 <p>2052-07-5</p>		62%
25 h6	 <p>108714-73-4</p>	 <p>942615-32-9</p>		47%
35 h7	 <p>95-53-4</p>	 <p>90-11-9</p>		92%
45 h8	 <p>92-67-1</p>	 <p>171408-76-7</p>		75%

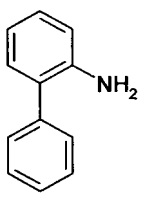

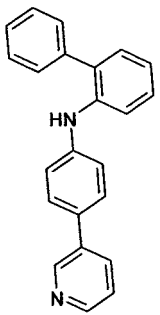
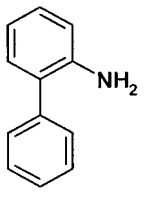
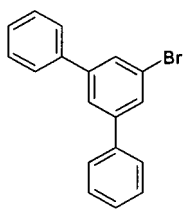
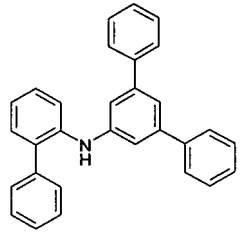
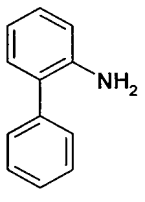
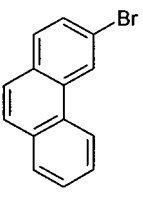
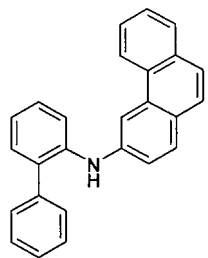
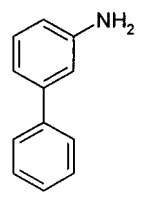
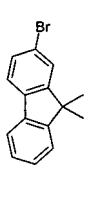
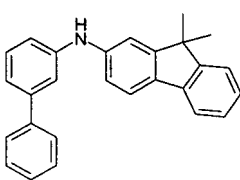
EP 3 174 954 B1

(fortgesetzt)

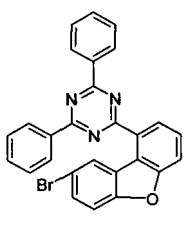
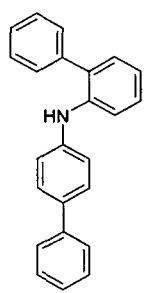
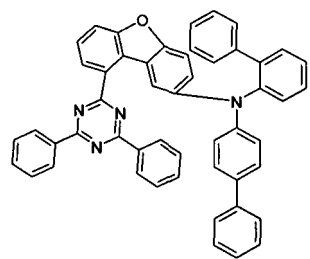
Nr.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 10 15 h9	 92-67-1	 1153-85-1		84%
20 h10	 90-41-5	 1225053-54-2		62%
25 30 h11	 92-67-1	 1028647-93-9		78%
35 40 h12	 92-67-1	 474918-32-6		74%
45 50 55 h13	 90-41-5	 955959-84-9		62%

EP 3 174 954 B1

(fortgesetzt)

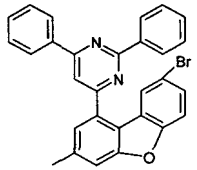
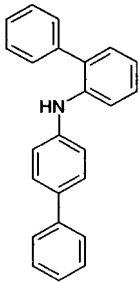
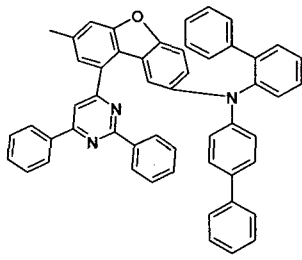
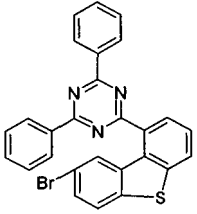
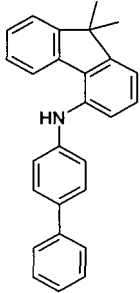
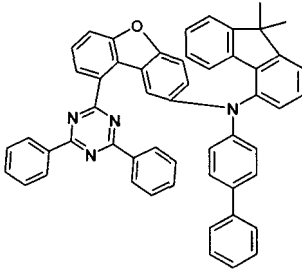
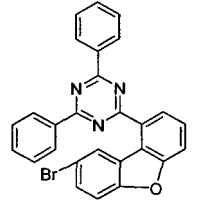
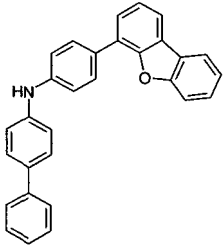
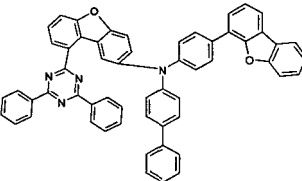
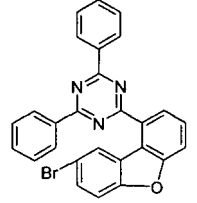
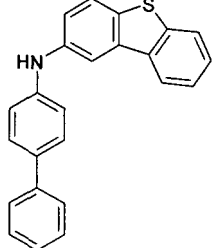
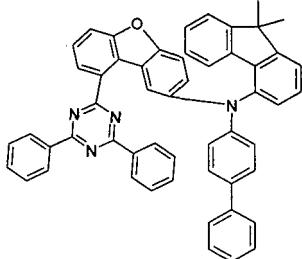
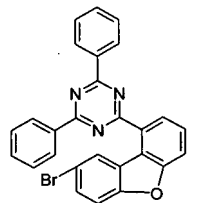
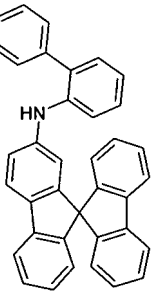
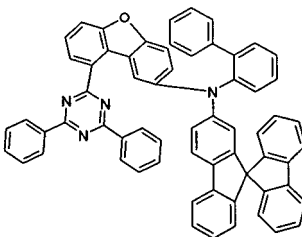
Nr.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
h14	 90-41-5	 129013-83-8		67%
h15	 90-41-5	 103068-20-8		93%
h16	 90-41-5	 715-50-4		88%
h17	 90-41-5	 28320-31-2		74%

[0101] Analog zur oben unter g) angegebenen Vorschrift werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
g33				85%

EP 3 174 954 B1

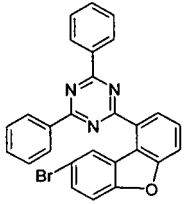
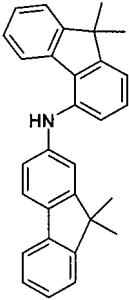
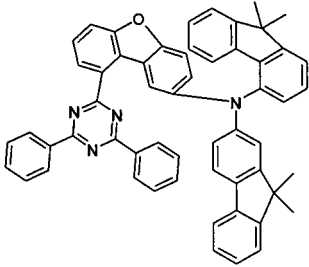
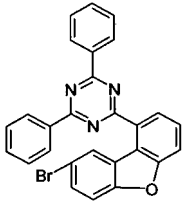
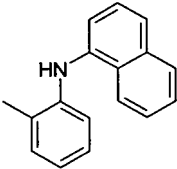
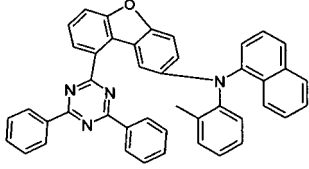
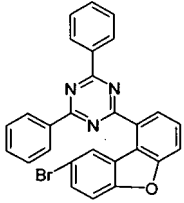
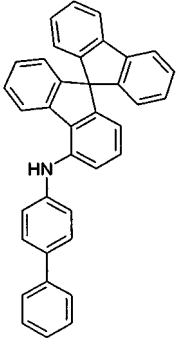
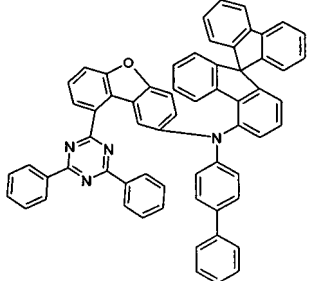
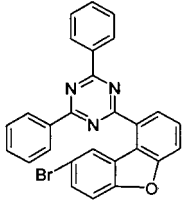
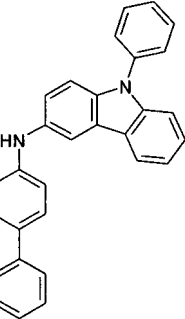
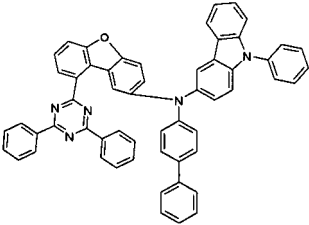
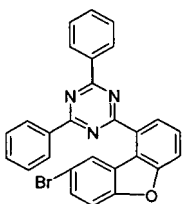
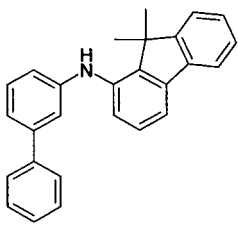
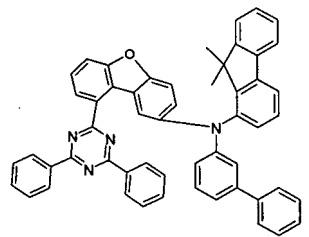
(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 10 g34				86%
15 20 g35				83%
25 30 g36				80%
35 40 g37				82%
45 50 g38				81%

55

EP 3 174 954 B1

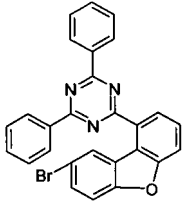
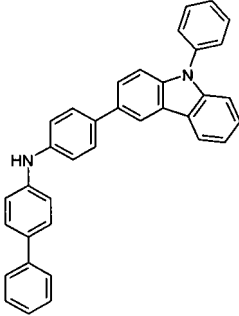
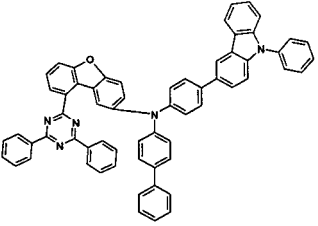
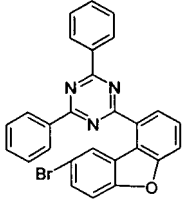
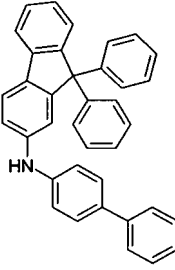
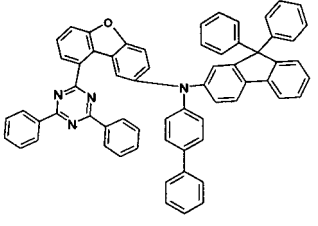
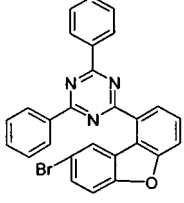
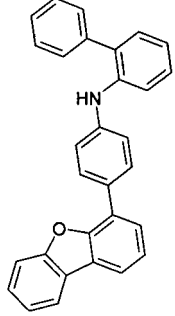
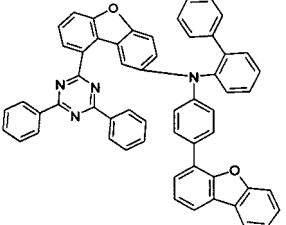
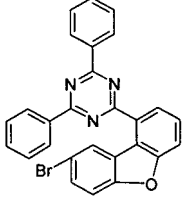
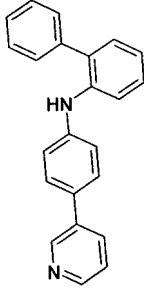
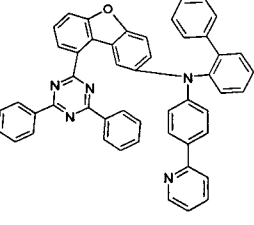
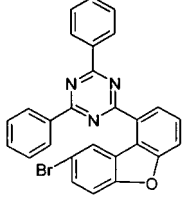
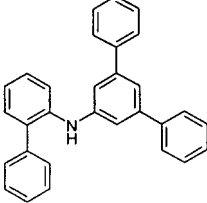
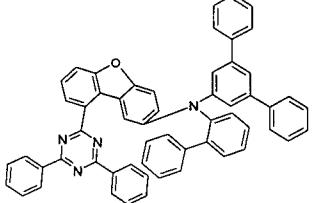
(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 10	g39 			87%
15 20	g40 			86%
25 30	g41 			85%
35 40	g42 			75%
45 50	g43 			81%

55

EP 3 174 954 B1

(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 10	g44 			79%
15 20	g45 			85%
25 30	g46 			79%
35 40	g47 			78%
45 50	g48 			76%

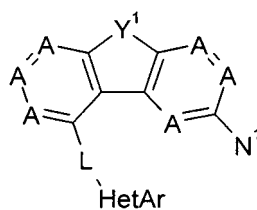
55

(fortgesetzt)

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 10				80%
15 20				74%

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

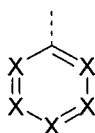
wobei für die verwendeten Symbole gilt:

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N, wobei maximal zwei Gruppen A pro Cyclus für N stehen;

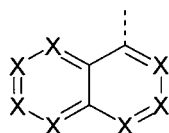
Y¹ ist O oder S;

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

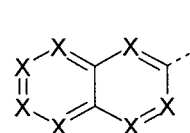
HetAr ist eine Gruppe der Formel (2), (3) oder (4),



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

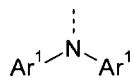
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe darstellt;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N mit der Maßgabe, dass mindestens ein Symbol X für N steht;

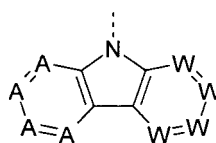
EP 3 174 954 B1

N¹ ist eine Gruppe der Formel (5) oder (6),

5



Formel (5)



Formel (6)

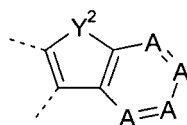
10

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe darstellt;

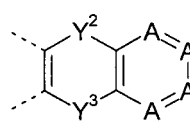
Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann;

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N, wobei maximal zwei Gruppen W für N stehen, oder genau zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der Formel (7) oder (8), und die verbleibenden Gruppen W stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR¹ oder N,

20



Formel (7)



Formel (8)

25

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten;

30

Y², Y³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, NR⁴, S, C(R⁴)₂, Si(R⁴)₂, BR⁴ oder C=O, wobei der Rest R⁴, der an N gebunden ist, ungleich H ist;

R¹, R², R³, R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar²)₂, N(R⁵)₂, C(=O)Ar², C(=O)R⁵, P(=O)(Ar²)₂, P(Ar²)₂, B(Ar²)₂, Si(Ar²)₃, Si(R⁵)₃, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁵C=CR⁵, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, P(=O)(R⁵), SO, SO₂, NR⁵, O, S oder CONR⁵ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann; dabei können optional zwei benachbarte Substituenten R¹ bzw. zwei benachbarte Substituenten R³ ein aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, und zwei benachbarte Substituenten R⁴ können ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann;

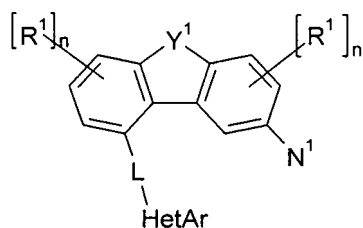
45

Ar² 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 R⁵ substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar², welche an dasselbe N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus N(R⁵), C(R⁵)₂, O oder S, miteinander verbrückt sein; R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können und das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R⁵ miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden.

55

2. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß Formel (1a),

5



10

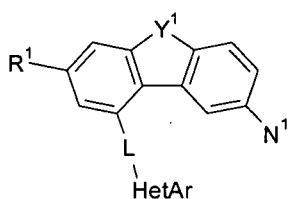
Formel (1a)

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und n gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für 0, 1, 2 oder 3 steht.

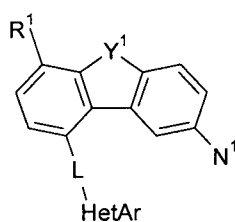
15

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 gemäß einer der Formeln (1b) bis (1g),

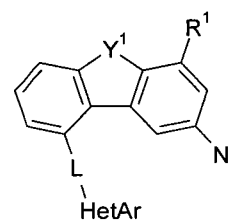
20



Formel (1b)

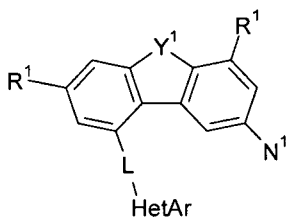


Formel (1c)

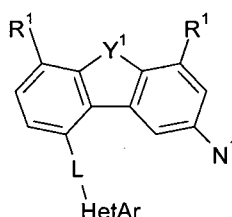


Formel (1d)

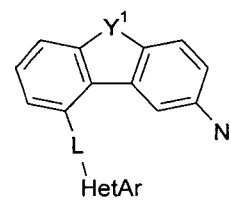
25



Formel (1e)



Formel (1f)



Formel (1g)

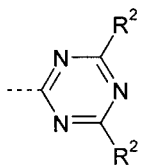
35

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

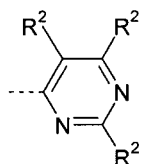
40

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gruppen der Formeln (2), (3) und (4) ausgewählt sind aus den Gruppen der Formeln (2-1) bis (2-10), (3-1) und (4-1),

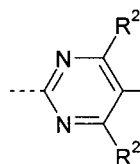
45



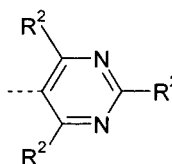
Formel (2-1)



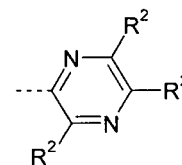
Formel (2-2)



Formel (2-3)



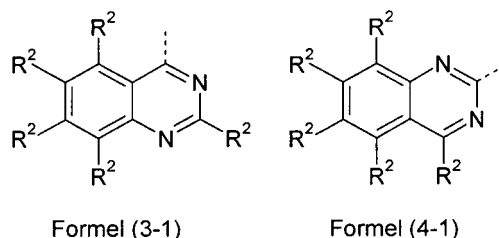
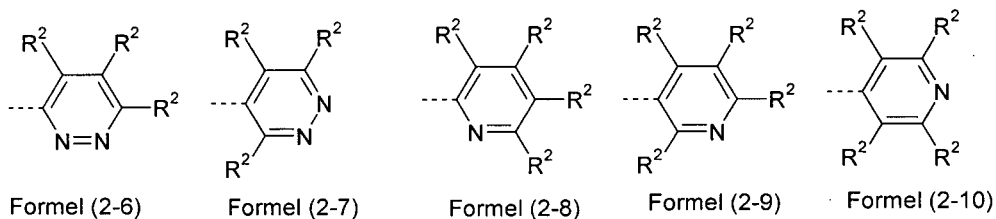
Formel (2-4)



Formel (2-5)

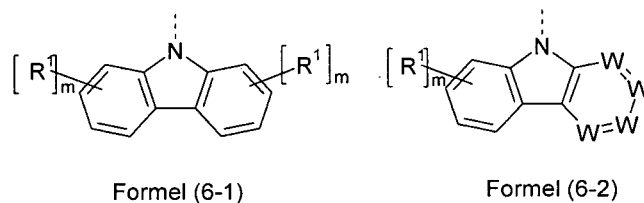
50

55



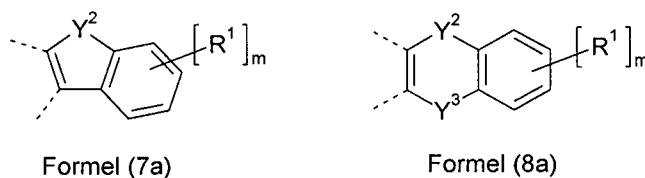
20 wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppen darstellt und R² die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist.

- 25
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Ar¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann.
- 30
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Ar¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluorenyl, Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothienyl und Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein können.
- 35
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gruppe der Formel (6) ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (6-1) und (6-2),



wobei R¹ die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

45 zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der Formel (7a) oder (8a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR¹,

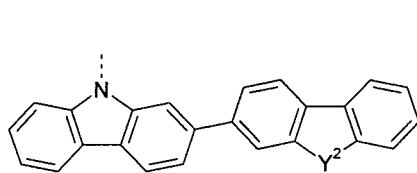


55 wobei Y², Y³ und R¹ die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen; m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gruppe der

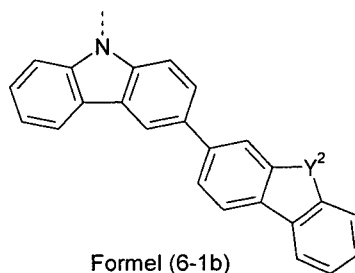
Formel (6) ausgewählt ist aus der Gruppe der Formeln (6-1a) bis (6-1f) oder (6-2a) bis (6-2f),

5



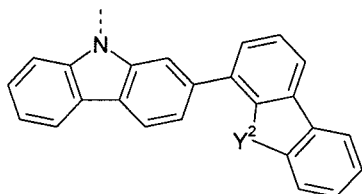
Formel (6-1a)

10



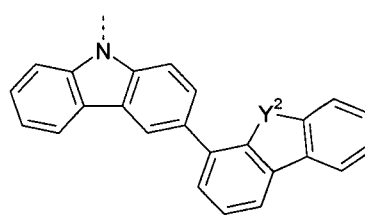
Formel (6-1b)

15



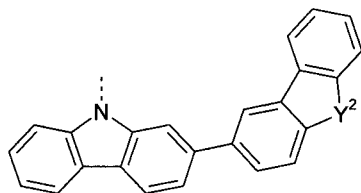
Formel (6-1c)

20



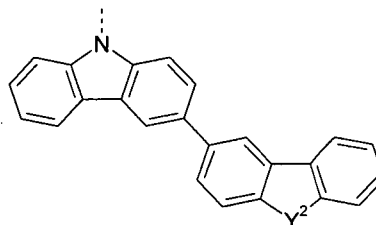
Formel (6-1d)

25



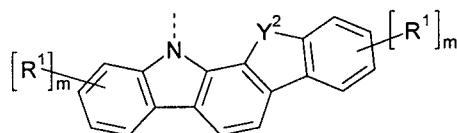
Formel (6-1e)

30



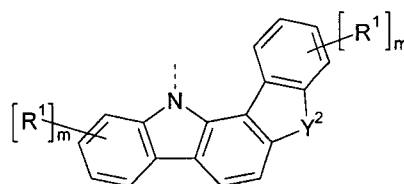
Formel (6-1f)

35



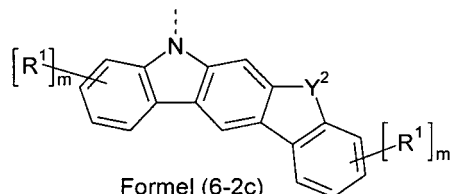
Formel (6-2a)

40



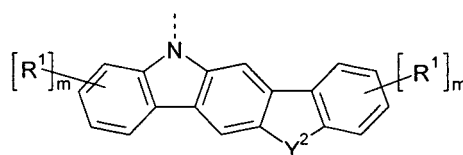
Formel (6-2b)

45



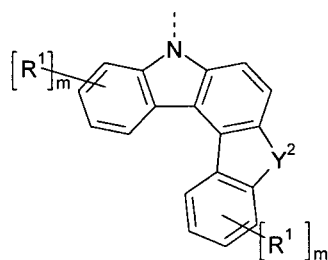
Formel (6-2c)

50

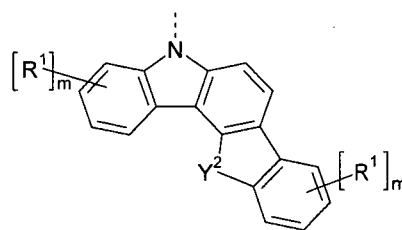


Formel (6-2d)

55



Formel (6-2e)



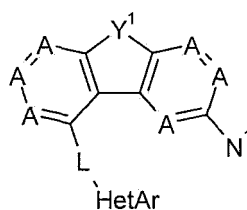
Formel (6-2f)

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

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Y² und Y³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, C(R⁴)₂ oder NR⁴, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R⁴ ungleich H ist, steht.
10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 ausgehend von 1-Halogen-Dibenzofuran bzw. 1-Halogen-Dibenzothiophen, **gekennzeichnet durch** die folgenden Schritte:
- (1) optional Umsetzung der Halogengruppe zu einer Boronsäure bzw. einem Boronsäurederivat;
 - (2) Einführung der Gruppe HetAr durch eine Kupplungsreaktion;
 - (3) Halogenierung, insbesondere Bromierung, des Dibenzofurans bzw. Dibenzothiophens in 8-Position;
 - (4) Einführung der Gruppe N¹ durch eine Kupplungsreaktion.
11. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 und mindestens ein Lösemittel.
12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in einer elektronischen Vorrichtung.
13. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emittler und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransport-schicht eingesetzt wird.

Claims

1. Compound of the formula (1),



formula (1)

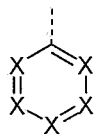
where the following applies to the symbols used:

A is on each occurrence, identically or differently, CR¹ or N, where a maximum of two groups A per ring stand for N;
Y¹ is O or S;

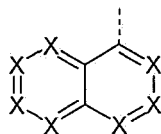
EP 3 174 954 B1

L is on each occurrence, identically or differently, a single bond or an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 30 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more radicals R¹;
 HetAr is a group of the formula (2),(3) or (4),

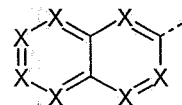
5



formula (2)



formula (3)



formula (4)

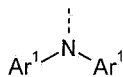
10

where the dashed bond represents the linking of this group;

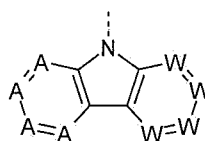
15

X is on each occurrence, identically or differently, CR² or N, with the proviso that at least one symbol X stands for N;
 N¹ is a group of the formula (5) or (6),

20



formula (5)



formula (6)

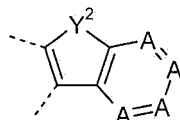
25

where the dashed bond represents the linking of this group;

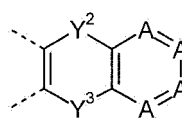
Ar¹ is on each occurrence, identically or differently, an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 30 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more radicals R³;

W is on each occurrence, identically or differently, CR¹ or N, where a maximum of two groups W stand for N, or precisely two adjacent groups W together stand for a group of the formula (7) or (8), and the remaining groups W stand, identically or differently on each occurrence, for CR¹ or N,

35



formula (7)



formula (8)

40

where the dashed bonds indicate the linking of this group;

Y², Y³ are, identically or differently on each occurrence, O, NR⁴, S, C(R⁴)₂, Si(R⁴)₂, BR⁴ or C=O, where the radical R⁴ which is bonded to N is not equal to H;

R¹, R², R³, R⁴ are selected on each occurrence, identically or differently, from the group consisting of H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar²)₂, N(R⁵)₂, C(=O)Ar², C(=O)R⁵, P(=O)(Ar²)₂, P(Ar²)₂, B(Ar²)₂, Si(Ar²)₃, Si(R⁵)₃, a straight-chain alkyl, alkoxy or thioalkyl group having 1 to 20 C atoms or a branched or cyclic alkyl, alkoxy or thioalkyl group having 3 to 20 C atoms or an alkenyl group having 2 to 20 C atoms, which may in each case be substituted by one or more radicals R⁵, where one or more non-adjacent CH₂ groups may be replaced by R⁵C=CR⁵, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, P(=O)(R⁵), SO, SO₂, NR⁵, O, S or CONR⁵ and where one or more H atoms may be replaced by D, F, Cl, Br, I, CN or NO₂, an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 40 aromatic ring atoms, which may in each case be substituted by one or more radicals R⁵, an aryloxy or heteroaryloxy group having 5 to 40 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more radicals R⁵, or an aralkyl or heteroaralkyl group having 5 to 40 aromatic ring atoms, which may be substituted by one or more radicals R⁵; two adjacent substituents R¹ or two adjacent substituents R³ may optionally form an aliphatic ring system, which may be substituted by one or more radicals R⁵, and two adjacent substituents R⁴ may form an aliphatic or aromatic ring system, which may be substituted by one or more radicals R⁵;

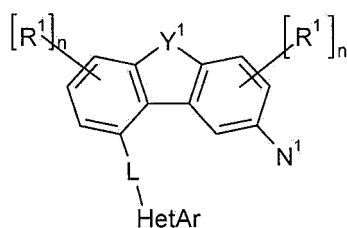
55

EP 3 174 954 B1

Ar² 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 R⁵; two radicals Ar² which are bonded to the same N atom, P atom or B atom may also be bridged to one another by a single bond or a bridge selected from N(R⁵), C(R⁵)₂, O or S;

R⁵ is selected on each occurrence, identically or differently, from the group consisting of H, D, F, CN, an aliphatic hydrocarbon radical having 1 to 20 C atoms or an aromatic or heteroaromatic ring system having 5 to 30 aromatic ring atoms, in which one or more H atoms may be replaced by D, F, Cl, Br, I or CN and which may be substituted by one or more alkyl groups, each having 1 to 4 carbon atoms; two or more adjacent substituents R⁵ may form an aliphatic ring system with one another.

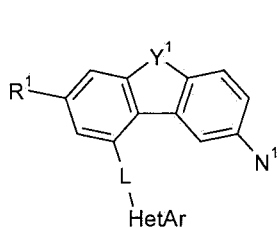
2. Compound according to Claim 1 of the formula (1a),



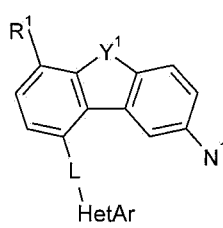
formula (1a)

where the symbols used have the meanings given in Claim 1 and n stands, identically or differently on each occurrence, for 0, 1, 2 or 3.

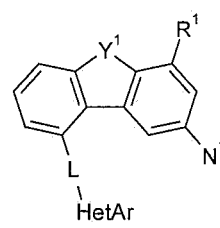
3. Compound according to Claim 1 or 2 of one of the formulae (1b) to (1g),



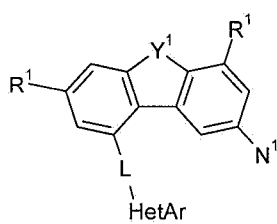
formula (1b)



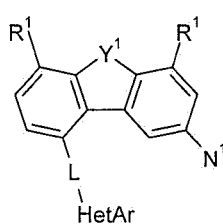
formula (1c)



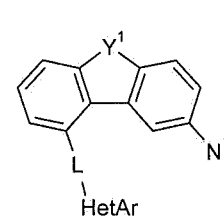
formula (1d)



formula (1e)



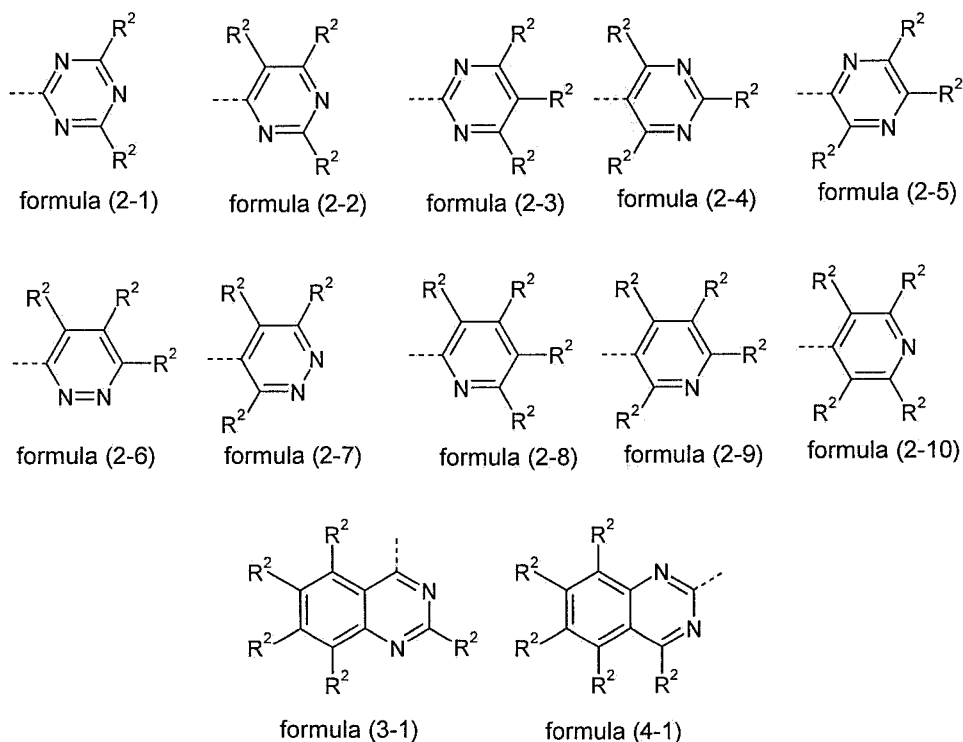
formula (1f)



formula (1g)

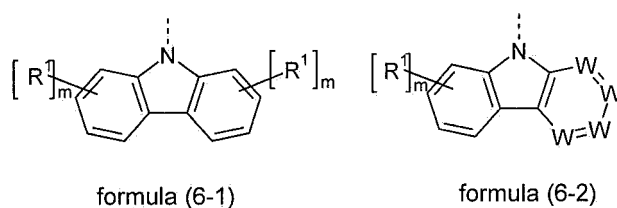
where the symbols used have the meanings given in Claim 1.

4. Compound according to one or more of Claims 1 to 3, **characterised in that** the groups of the formulae (2), (3) and (4) are selected from the groups of the formulae (2-1) to (2-10), (3-1) and (4-1),



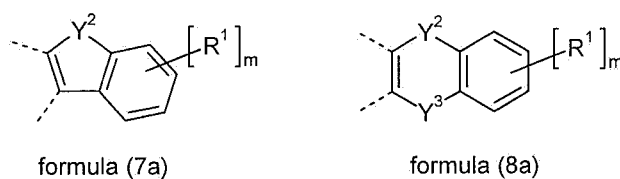
where the dashed bond represents the linking of these groups and R^2 has the meanings given in Claim 1.

5. Compound according to one or more of Claims 1 to 4, **characterised in that** Ar^1 stands, identically or differently on each occurrence, for an aromatic or heteroaromatic ring system having 6 to 18 aromatic ring atoms, which may in each case be substituted by one or more radicals R^3 .
6. Compound according to one or more of Claims 1 to 5, **characterised in that** Ar^1 is selected, identically or differently, from the group consisting of phenyl, biphenyl, terphenyl, quaterphenyl, fluorenyl, spirobifluorenyl, pyridyl, pyrimidinyl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl and carbazolyl, which may in each case be substituted by one or more radicals R^3 .
7. Compound according to one or more of Claims 1 to 6, **characterised in that** the group of the formula (6) is selected from the groups of the formulae (6-1) and (6-2),



where R^1 has the meanings given in Claim 1 and furthermore:

two adjacent groups W together stand for a group of the formula (7a) or (8a) and the other two groups W stand for CR^1 ,

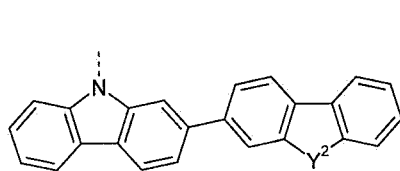


where Y^2 , Y^3 and R^1 have the meanings given in Claim 1;

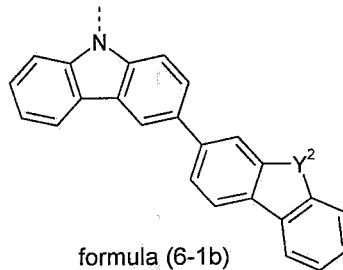
m is, identically or differently on each occurrence, 0, 1, 2, 3 or 4.

- 5 **8.** Compound according to one or more of Claims 1 to 7, **characterised in that** the group of the formula (6) is selected from the group of the formulae (6-1a) to (6-1f) or (6-2a) to (6-2f),

10



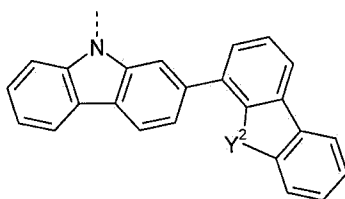
formula (6-1a)



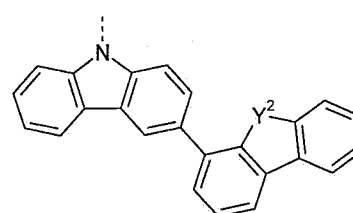
formula (6-1b)

15

20



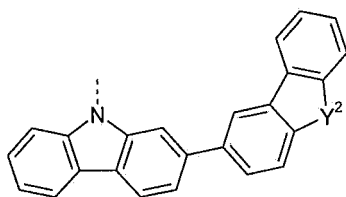
formula (6-1c)



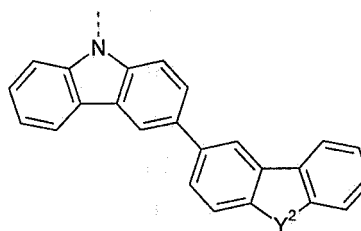
formula (6-1d)

25

30



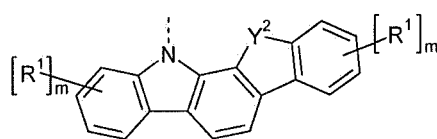
formula (6-1e)



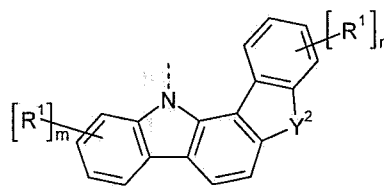
formula (6-1f)

35

40



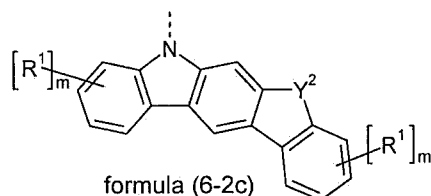
formula (6-2a)



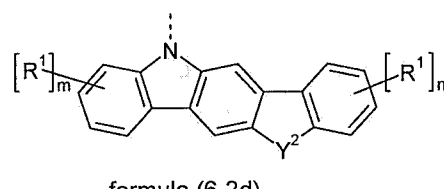
formula (6-2b)

45

50

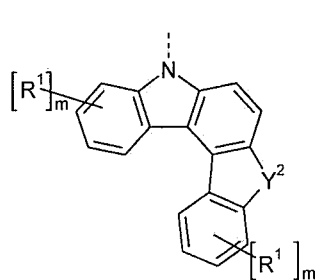


formula (6-2c)

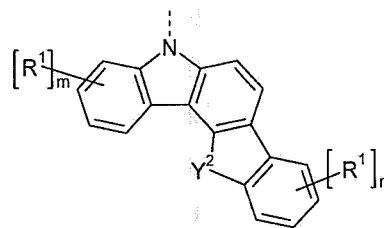


formula (6-2d)

55



formula (6-2e)



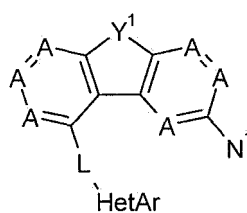
formula (6-2f)

where the symbols and indices used have the meanings given in Claim 1.

9. Compound according to one or more of Claims 1 to 8, **characterised in that** Y² and Y³ stand, identically or differently on each occurrence, for O, C(R⁴)₂ or NR⁴, where the radical R⁴ which is bonded to the nitrogen is not equal to H.
10. Process for the preparation of a compound according to one or more of Claims 1 to 8 starting from 1-halodibenzofuran or 1-halodibenzothiophene, **characterised by** the following steps:
- (1) optionally conversion of the halogen group into a boronic acid or a boronic acid derivative;
 - (2) introduction of the group HetAr by a coupling reaction;
 - (3) halogenation, in particular bromination, of the dibenzofuran or dibenzothiophene in the 8-position;
 - (4) introduction of the group N¹ by a coupling reaction,.
11. Formulation comprising at least one compound according to one or more of Claims 1 to 8 and at least one solvent.
12. Use of a compound according to one or more of Claims 1 to 8 in an electronic device.
13. Electronic device comprising at least one compound according to one or more of Claims 1 to 8.
14. Electronic device according to Claim 13, which is an organic electroluminescent device, **characterised in that** the compound according to one or more of Claims 1 to 9 is employed as matrix material for fluorescent or phosphorescent emitters and/or in an electron-transport layer and/or in an electron-blocking or exciton-blocking layer and/or in a hole-transport layer.

Revendications

1. Composé de la formule (1) :



formule (1)

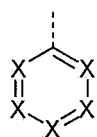
dans laquelle ce qui suit s'applique aux symboles qui sont utilisés :

A est pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, CR¹ ou N, où un maximum de deux groupes A par cycle représentent N ;
 Y¹ est O ou S ;
 L est pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, une liaison simple ou un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte de 5 à 30 atomes de cycle aromatique, lequel peut être substitué

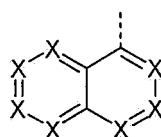
EP 3 174 954 B1

par un radical ou par plusieurs radicaux R¹ ;
 HetAr est un groupe de la formule (2), (3) ou (4) :

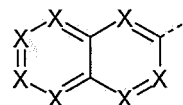
5



formule (2)



formule (3)



formule (4)

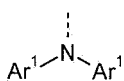
10

dans lesquelles la liaison en pointillés représente le lien sur ce groupe ;
 X est pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, CR² ou N, étant entendu qu'au moins un
 symbole X représente N;

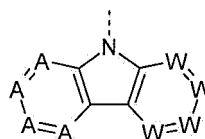
15

N¹ est un groupe de la formule (5) ou (6) :

20



formule (5)



formule (6)

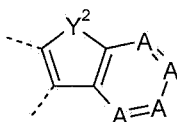
25

dans lesquelles la liaison en pointillés représente le lien sur ce groupe ;
 Ar¹ est pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte de 5 à 30 atomes de cycle aromatique, lequel peut être substitué par un radical
 ou par plusieurs radicaux R³ ;

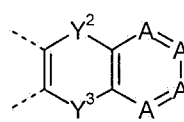
30

W est pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, CR¹ ou N, où un maximum de deux groupes
 W représentent N, ou précisément deux groupes W adjacents représentent en association un groupe de la
 formule (7) ou (8), et les groupes W restants représentent, de manière identique ou différente pour chaque
 occurrence, CR¹ ou N ;

35



formule (7)



formule (8)

40

où les liaisons en pointillés indiquent le lien de ce groupe ;
 Y², Y³ sont, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, O, NR⁴, S, C(R⁴)₂, Si(R⁴)₂, BR⁴ ou
 C=O, où le radical R⁴ qui est lié à N n'est pas égal à H ;

45

R¹, R², R³, R⁴ sont sélectionnés pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, parmi le groupe
 qui est constitué par H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar²)₂, N(R⁵)₂, C(=O)Ar², C(=O)R⁵, P(=O)(Ar²)₂, P(Ar²)₂,
 B(Ar²)₂, Si(Ar²)₃, Si(R⁵)₃, un groupe alkyle, alcoxy ou thioalkyle en chaîne droite qui comporte de 1 à 20 atome(s)
 de C ou un groupe alkyle, alcoxy ou thioalkyle ramifié ou cyclique qui comporte de 3 à 20 atomes de C ou un
 groupe alkényle qui comporte de 2 à 20 atomes de C, lequel peut dans chaque cas être substitué par un radical
 ou par plusieurs radicaux R⁵, où un ou plusieurs groupe(s) CH₂ non adjacents peut/ peuvent être remplacé(s)
 par R⁵C=CR⁵, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, P(=O)(R⁵), SO, SO₂, NR⁵, O, S ou CONR⁵ et où un ou plusieurs atome(s)
 de H peut/peuvent être remplacé(s) par D, F, Cl, Br, I, CN ou NO₂, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique
 qui comporte de 5 à 40 atomes de cycle aromatique, lequel peut dans chaque cas être substitué
 par un radical ou par plusieurs radicaux R⁵, un groupe aryloxy ou hétéroaryloxy qui comporte de 5 à 40 atomes
 de cycle aromatique, lequel peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R⁵, ou un groupe aralkyle
 ou hétéroaralkyle qui comporte de 5 à 40 atomes de cycle aromatique, lequel peut être substitué par un radical
 ou par plusieurs radicaux R⁵ ; deux substituants R¹ adjacents ou deux substituants R³ adjacents peuvent en
 option former un système de cycle aliphatique, lequel peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux

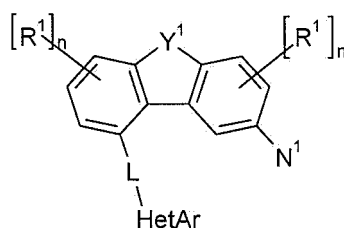
55

R⁵, et deux substituants R⁴ adjacents peuvent former un système de cycle aliphatique ou aromatique, lequel peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R⁵ ;

Ar² est pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte de 5 à 30 atomes de cycle aromatique, lequel peut être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux non aromatiques R⁵ ; deux radicaux Ar² qui sont liés au même atome de N, au même atome de P ou au même atome de B peuvent également être pontés l'un à l'autre au moyen d'une liaison simple ou au moyen d'un pont sélectionné parmi N(R⁵), C(R⁵)₂, O ou S ;

R⁵ est sélectionné pour chaque occurrence, de manière identique ou différente, parmi le groupe qui est constitué par H, D, F, CN, un radical hydrocarbure aliphatique qui comporte de 1 à 20 atome(s) de C ou un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte de 5 à 30 atomes de cycle aromatique, où un ou plusieurs atome(s) de H peut/peuvent être remplacé(s) par D, F, Cl, Br, I ou CN et lequel peut être substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle, chacun comportant de 1 à 4 atome(s) de carbone ; deux substituants R⁵ adjacents ou plus peuvent former un système de cycle aliphatique l'un avec l'autre ou les uns avec les autres.

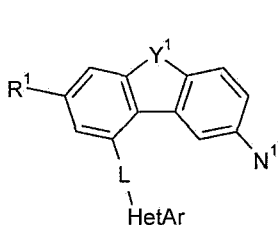
2. Composé selon la revendication 1 de la formule (1a) :



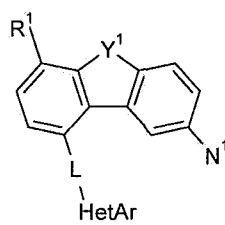
formule (1a)

dans laquelle les symboles qui sont utilisés présentent les significations qui ont été données selon la revendication 1 et n représente, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, 0, 1, 2 ou 3.

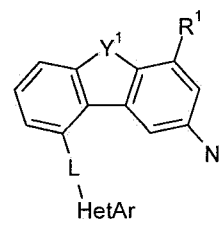
3. Composé selon la revendication 1 ou 2 de l'une des formules (1b) à (1g) :



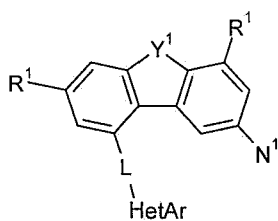
formule (1b)



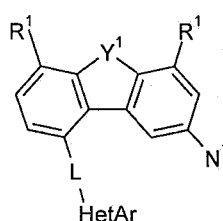
formule (1c)



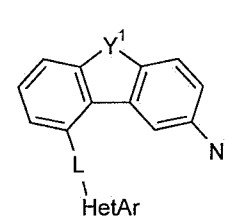
formule (1d)



formule (1e)



formule (1f)



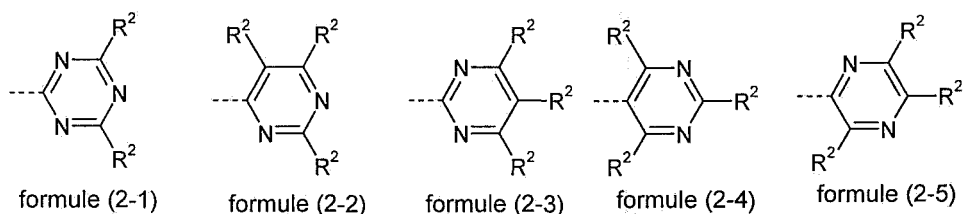
formule (1g)

dans lesquelles les symboles qui sont utilisés présentent les significations qui ont été données selon la revendication 1.

4. Composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les groupes des formules (2),

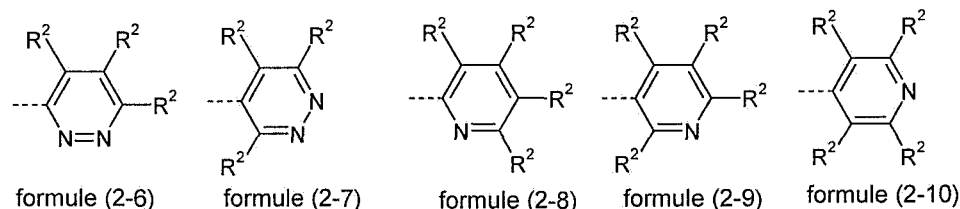
(3) et (4) sont sélectionnés parmi les groupes des formules (2-1) à (2-10), (3-1) et (4-1) :

5



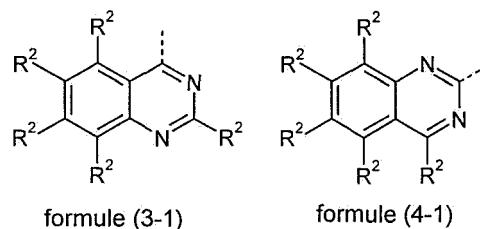
10

15



20

25



30

dans lesquelles la liaison en pointillés représente la liaison de ces groupes et R² présente les significations qui ont été données selon la revendication 1.

35

5. Composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** Ar¹ représente, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, un système de cycle aromatique ou hétéroaromatique qui comporte de 6 à 18 atomes de cycle aromatique, lequel peut dans chaque cas être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R³.

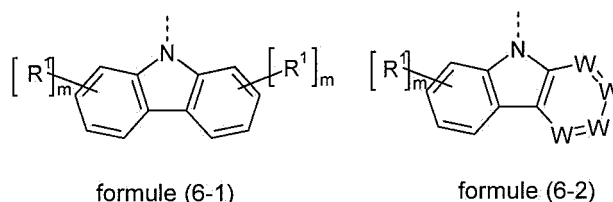
40

6. Composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** Ar¹ est sélectionné, de manière identique ou différente, parmi le groupe qui est constitué par phényle, biphényle, terphényle, quaterphényle, fluorényle, spirobifluorényle, pyridyle, pyrimidinyle, dibenzofuranyle, dibenzothiényle et carbazolyle, lequel peut dans chaque cas être substitué par un radical ou par plusieurs radicaux R³.

45

7. Composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le groupe de la formule (6) est sélectionné parmi les groupes des formules (6-1) et (6-2) :

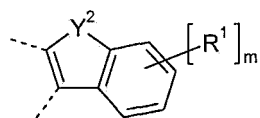
50



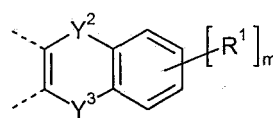
dans lesquelles R¹ présente les significations qui ont été données selon la revendication 1 et en outre :

55

deux groupes W adjacents représentent en association un groupe de la formule (7a) ou (8a) et les deux autres groupes W représentent CR¹ :



formule (7a)

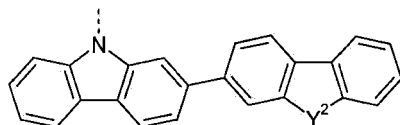


formule (8a)

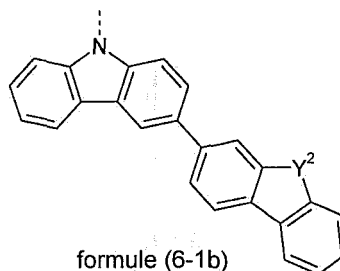
dans lesquelles Y², Y³ et R¹ présentent les significations qui ont été données selon la revendication 1 ;

m est, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, 0, 1, 2, 3 ou 4.

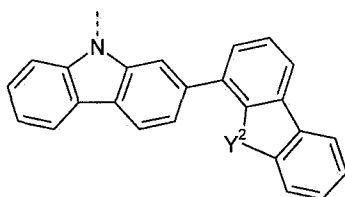
8. Composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le groupe de la formule (6) est sélectionné parmi le groupe des formules (6-1a) à (6-1f) ou (6-2a) à (6-2f) :



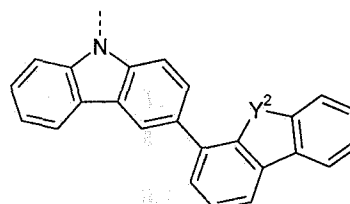
formule (6-1a)



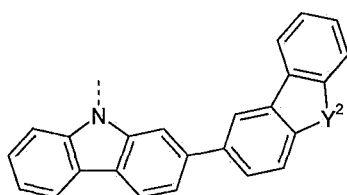
formule (6-1b)



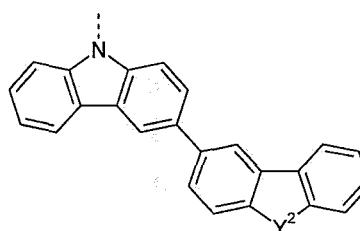
formule (6-1c)



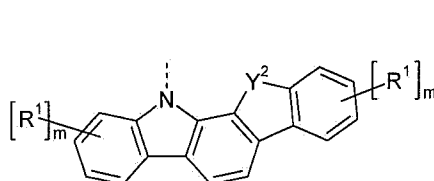
formule (6-1d)



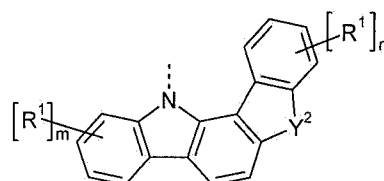
formule (6-1e)



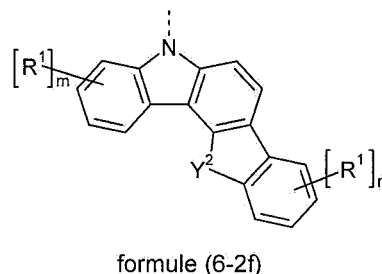
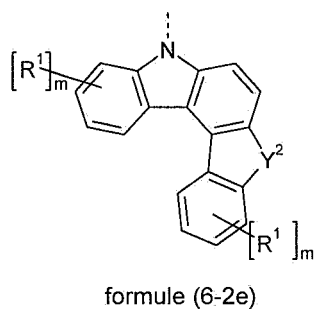
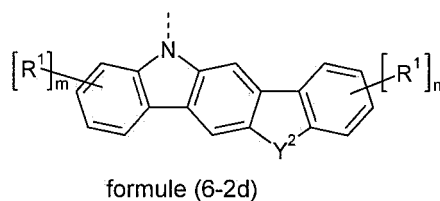
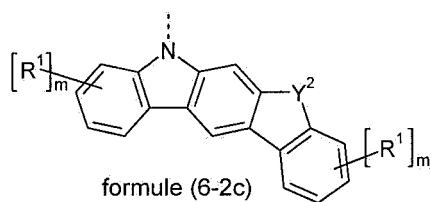
formule (6-1f)



formule (6-2a)



formule (6-2b)



20 dans lesquelles les symboles et les indices qui sont utilisés présentent les significations qui ont été données selon la revendication 1.

25 **9.** Composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** Y^2 et Y^3 représentent, de manière identique ou différente pour chaque occurrence, O, $C(R^4)_2$ ou NR^4 , où le radical R^4 qui est lié à l'azote n'est pas égal à H.

30 **10.** Procédé pour la préparation d'un composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8 en partant de 1-halodibenzofurane ou de 1-halodibenzothiophène, **caractérisé par** les étapes qui suivent :

- 35
- (1) en option, la conversion du groupe halogène selon un acide boronique ou un dérivé d'acide boronique ;
 - (2) l'introduction du groupe HetAr au moyen d'une réaction de couplage ;
 - (3) l'halogénéation, en particulier la bromuration, du dibenzofurane ou du dibenzothiophène au niveau de la position 8 ; et
 - (4) l'introduction du groupe N^1 au moyen d'une réaction de couplage.

11. Formulation comprenant au moins un composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8 et au moins un solvant.

40 **12.** Utilisation d'un composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8 dans un dispositif électronique.

13. Dispositif électronique comprenant au moins un composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8.

45 **14.** Dispositif électronique selon la revendication 13, lequel est un dispositif électroluminescent organique, **caractérisé en ce que** le composé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9 est utilisé en tant que matériau de matrice pour des émetteurs fluorescents ou phosphorescents et/ou dans une couche de transport d'électrons et/ou dans une couche de blocage d'électrons et/ou dans une couche de transport de trous.

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]
- US 5151629 A [0002]
- EP 0676461 A [0002]
- WO 9827136 A [0002]
- WO 2014015931 A [0004]
- WO 2007063754 A [0004] [0061]
- WO 2008056746 A [0004] [0061]
- WO 2010136109 A [0004] [0061]
- WO 2011000455 A [0004] [0061]
- EP 2301926 A [0004]
- WO 2013077352 A [0004]
- WO 2013081315 A [0004]
- WO 2005011013 A [0056]
- WO 2004013080 A [0061]
- WO 2004093207 A [0061]
- WO 2006005627 A [0061]
- WO 2010006680 A [0061]
- WO 2005039246 A [0061]
- US 20050069729 A [0061]
- JP 2004288381 A [0061]
- EP 1205527 A [0061]
- WO 2008086851 A [0061]
- EP 1617710 A [0061]
- EP 1617711 A [0061]
- EP 1731584 A [0061]
- JP 2005347160 A [0061]
- WO 2007137725 A [0061]
- WO 005111172 A [0061]
- WO 2006117052 A [0061]
- WO 2010015306 A [0061]
- EP 652273 A [0061]
- WO 2009062578 A [0061]
- WO 2010054729 A [0061]
- WO 2010054730 A [0061]
- US 20090136779 A [0061]
- WO 2010050778 A [0061]
- WO 2011042107 A [0061]
- WO 2011088877 A [0061]
- EP 11003232 A [0061]
- WO 2012048781 A [0061]
- WO 2011116865 A [0061]
- WO 2011137951 A [0061]
- WO 0070655 A [0064]
- WO 200141512 A [0064]
- WO 200202714 A [0064]
- WO 200215645 A [0064]
- EP 1191613 A [0064]
- EP 1191612 A [0064]
- EP 1191614 A [0064]
- WO 05033244 A [0064]
- WO 05019373 A [0064]
- US 20050258742 A [0064]
- WO 2009146770 A [0064]
- WO 2010015307 A [0064]
- WO 2010031485 A [0064]
- WO 2010054731 A [0064]
- WO 2010054728 A [0064]
- WO 2010086089 A [0064]
- WO 2010099852 A [0064]
- WO 2010102709 A [0064]
- WO 2011032626 A [0064]
- WO 2011066898 A [0064]
- WO 2011157339 A [0064]
- WO 2012007086 A [0064]
- WO 2014008982 A [0064]
- WO 2014023377 A [0064]
- WO 2014094962 A [0064]
- WO 2014094961 A [0064]
- WO 2014094960 A [0064]
- WO 2005053051 A [0065]
- WO 2009030981 A [0065]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **D. M. KOLLER et al.** organic plasmon emitting devices. *Nature Photonics*, 2008, 1-4 [0055]
- **M. S. ARNOLD et al.** *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, 053301 [0069]
- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 92-67-1 [0099]
- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 28320-31-2 [0099]
- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 12150-46-8 [0099]
- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 3375-31-3 [0099]
- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 865-48-5 [0099]

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	EP3174954A1	公开(公告)日	2017-06-07
申请号	EP2015734298	申请日	2015-07-03
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	PARHAM AMIR HOSSAIN GROSSMANN TOBIAS EBERLE THOMAS JATSCH ANJA KROEBER JONAS VALENTIN DOBELMANN MARA LARS		
发明人	PARHAM, AMIR HOSSAIN GROSSMANN, TOBIAS EBERLE, THOMAS JATSCH, ANJA KROEBER, JONAS VALENTIN DOBELMANN-MARA, LARS		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/20 C07D409/14		
CPC分类号	C07D405/04 C07D405/14 C07D409/04 C07D409/14 C07D471/04 C07D471/14 C07D487/04 C07D491/048 C07D495/04 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/0056 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H05B33/20 C09K11/025 C09K2211/185 H01L51/0058 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5028 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5096		
优先权	2014002642 2014-07-29 EP		
其他公开文献	EP3174954B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明描述了二苯并咪喃和二苯并噻吩衍生物，特别是用作有机电致发光器件中的三重态基质材料。本发明还涉及制备根据本发明的化合物的方法和包含其的电子器件。