

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 CH 664 963 A5

⑤1 Int. Cl.⁴: C 07 D 345/00
H 01 B 1/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 4570/85

②2 Anmeldungsdatum: 18.10.1985

②4 Patent erteilt: 15.04.1988

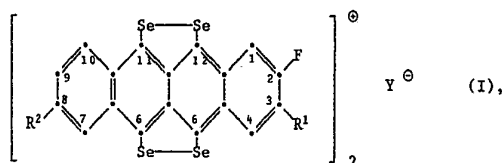
④5 Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1988

⑦3 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑦2 Erfinder:
Hilti, Bruno, Dr., Basel
Mayer, Carl W., Dr., Riehen

⑤4 Difluorierte (5,6,11,12-Tetraselenotetracen)2-halogenide, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

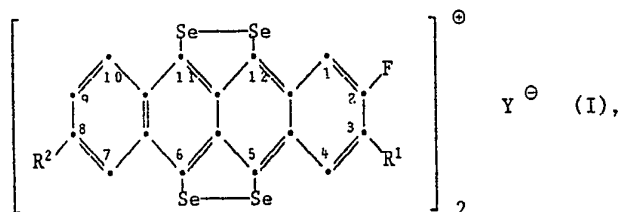
⑤7 Beschrieben wird ein Komplex der Formel I



worin R¹ für F und R² für H, oder R² für F und R¹ für H stehen, und Y Br darstellt oder Cl ist, wenn R¹ H bedeutet. Die Komplexe sind organische Verbindungen, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Sie können als organisches elektrisches Leiterelement, als Aufzeichnungsschicht in Display- und Informationssystemen, als elektrisch leitende Schicht in Kondensatorfolien oder als aktive Batterieelektrode, für druck- und/oder temperaturabhängige Schaltelemente oder für magnetfeldabhängige Schaltelemente verwendet werden.

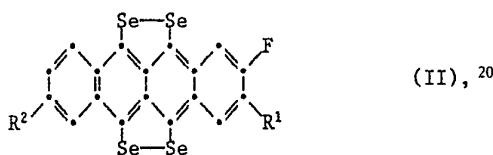
PATENTANSPRÜCHE

1. Komplex der Formel I



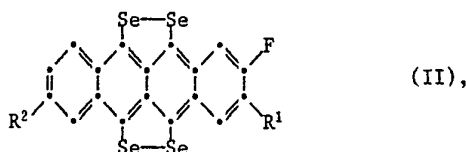
worin R¹ für F und R² für H, oder R² für F und R¹ für H stehen, und Y Br darstellt, oder auch Cl ist, wenn R¹ H bedeutet.

2. Verfahren zur Herstellung von Komplexen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II



worin R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Chlor oder Brom oxidiert.

3. Verbindungen der Formel II



worin R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, als Mittel zur Durchführung des Verfahrens gemäss Anspruch 2.

4. Verwendung von Komplexen der Formel I gemäss Anspruch 1 als organisches elektrisches Leiterelement.

5. Verwendung von Komplexen der Formel I gemäss Anspruch 1 als Aufzeichnungsschicht in Display- und Informationssystemen.

6. Verwendung von Komplexen der Formel I gemäss Anspruch 1 als elektrisch leitende Schicht in Kondensatorfolien oder als aktive Batterieelektrode.

7. Verwendung von Komplexen der Formel I gemäss Anspruch 1 für druck- und/oder temperaturabhängige Schaltelemente oder für magnetfeldabhängige Schaltelemente.

BESCHREIBUNG

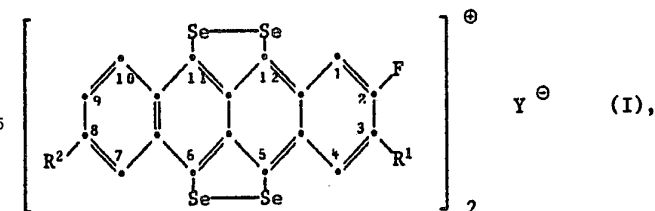
Die vorliegende Erfindung betrifft difluorierte (5,6,11,12-Tetraselenotetracen)₂-halogenide, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als elektrisches Leiterelement oder als Komponenten in elektronischen Systemen.

Aus der Literatur sind metallisch leitende Tetracenkomplexe bekannt, wie z.B. (5,6,11,12-Tetraselenotetracen)₂-jodid, -bromid oder -chlorid (vgl. zum Beispiel B. Hilti et al, Helvetica Chimica Acta, Vol. 61, Fasz. 4, p. 1462-1469 [1978]). Diese Komplexe weisen bei Temperaturen zwischen etwa 30 und 5 K einen relativ scharfen Übergang vom metallischen in den nichtleitenden Zustand auf. Die metallische Phase ist somit nicht bis zu Temperaturen stabil, bei denen z.B. Supraleitung erwartet werden kann.

In der EP-A-O 109 360 ist (2-Fluor-5,6,11,12-tetraselenotetracen)₂-bromid beschrieben. Dieser Komplex weist bis zu tie-

fen Temperaturen eine metallische Leitfähigkeit auf. Es ist aber nicht ersichtlich, warum die Fluorsubstitution eine Stabilisierung der metallischen Phase bis zu tiefen Temperaturen hervorruft. Es sind ferner auch keine Voraussagen möglich, ob eine weitere Substitution zu Komplexen mit metallischer Leitfähigkeit führt und ob bezüglich der metallischen Leitfähigkeit ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten auftreten könnte.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Komplex der Formel I

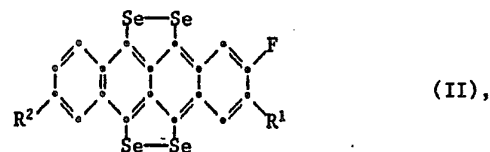


worin R¹ für F und R² für H, oder R² für F und R¹ für H stehen und Y Br darstellt, oder auch Cl ist, wenn R¹ H bedeutet.

Die erfindungsgemässen Komplexe zeichnen sich überraschend durch eine bis mindestens 2 K stabile metallische Phase aus, d.h. die elektrische Leitfähigkeit nimmt von Raumtemperatur bis mindestens 2 K zu. Die Komplexe weisen darüber hinaus bis etwa 50 K eine monotone Zunahme der Leitfähigkeit und unterhalb dieser Temperatur im Falle des 2,3-substituierten Bromides eine beschleunigte Zunahme auf. Bei Raumtemperatur beträgt die Leitfähigkeit etwa 2000 ohm⁻¹cm und bei 2 K etwa 6000 ohm⁻¹cm¹, gemessen längs der bevorzugten Wachstumsrichtung (Nadelachse). Die erfindungsgemässen Komplexe besitzen die orthogonale Raumgruppe P2₁2₁2.

Die erfindungsgemässen Komplexe können z.B. in Form von mikrokristallinen Pulvern, als amorphe Schicht, als Schicht aus Mikrokristallen, als amorphes Pulver oder in Form von Einkristallen als elektrische Leiter verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung vom Komplexen der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel II



worin R¹ und R² die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, mit Chlor oder Brom oxidiert.

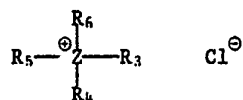
Die Komplexe der Formel I können nach verschiedenen Oxidationsmethoden hergestellt werden, z.B. durch (direkte) Oxidation von Di-Fluor-5,6,11,12-tetraselenotetracenen mit Chlor oder Brom oder einem oxidierenden, Chlorid oder Bromid abspaltenden Chlorsalz, wie Kupfer(II)chlorid und FeCl₃, in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels. Geeignete inerte organische Lösungsmittel sind z.B. halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid und 1,1,2-Trichlorethan; polare substituierte, besonders halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol und chlorierte Naphthaline; andere polare Lösungsmittel, wie Benzonitril und Alkylnitrile mit 2-5 C-Atomen, z.B. Acetonitril, Propionitril und Butyronitril; Nitrobenzol; N,N-Dialkylamide von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1-4 C-Atomen im Säureteil, z.B. N,N-Dime-

thylformamid und N,N-Dimethylacetamid; N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff; Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid und Diethylsulfoxid; cyclische Ether, wie Tetrahydropyran, Tetrahydrofuran und Dioxan. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Reaktionstemperaturen bei diesen Oxidationsreaktionen liegen im allgemeinen zwischen 20 und 120 °C.

Die Komplexe der Formel I können auch durch Diffusion von Chlor oder Brom aus der Gasphase oder aus einer Trägelösung in eine Lösung der Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracene hergestellt werden, wobei als Lösungsmittel solche der oben angegebenen Art in Betracht kommen.

Die Komplexe der Formel I können ferner aus der Gasphase, d.h. durch Co-Sublimation von Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracenen und Chlor bzw. Brom analog dem in der deutschen Patentschrift 26 41 742 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Dabei lässt man ein Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracenen und Chlor bzw. Brom zweckmässig in einer Inertgasatmosphäre miteinander reagieren, bevorzugt in offenem System. Die Umsetzung in der Gasphase kann aber auch in geschlossenem System in Inertgasatmosphäre vorgenommen werden. Die Umsetzung in der Gasphase kann beispielsweise so erfolgen, dass man Chlorgas bzw. Bromgas mittels eines inerten Trägelgases mit Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracenen in der Gasphase bei etwa 260 °C in Kontakt bringt. Die Kristalle wachsen dabei an den Reaktorwänden und/oder auf einem gegebenenfalls im Reaktor angeordneten Substrat, wie Aluminiumoxid oder bevorzugt Quarz, in beliebiger Form, z.B. in Form von Stäben oder Rohren. Als Trägergase verwendet man bei dieser Herstellungsmethode zweckmässig hochreine Inertgase, wie Argon, Stickstoff, Helium und Xenon. Die Reaktionstemperaturen bei der Gasphasenumsetzung liegen zweckmässig zwischen 180 und 300 °C. Die durch Gasphasenreaktion erhaltenen Kristalle lassen sich leicht aus der Reaktionskammer bzw. vom Substrat entfernen. Eine geeignete Versuchsanordnung für diese Herstellungsmethode ist in der oben erwähnten deutschen Patentschrift 26 41 742 beschrieben.

Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Komplexe jedoch durch elektrochemische Oxidation der Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracene in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels und eines chloridhaltigen oder bromidhaltigen Leitsalzes hergestellt. Als inerte organische Lösungsmittel können solche der oben angegebenen Art eingesetzt werden. Bevorzugt sind cyclische Ether und N,N-Dialkylamide von aliphatischen Monocarbonsäuren oder Gemische davon, zum Beispiel Tetrahydrofuran und N,N-Dimethylformamid oder Gemische davon. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Nitrobenzol. Geeignete Leitsalze sind z.B. Salze der Formel



worin Z N, P oder As und R₃ bis R₆ unabhängig voneinander C₁₋₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl oder Naphtyl darstellen und entsprechende Bromide. Alkylgruppen R₃ bis R₆ können geradkettig oder verzweigt sein und weisen bevorzugt 1–12 C-Atome auf. Als Beispiele solcher Alkylgruppen seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl und n-Octadecyl. Bevorzugt verwendet man solche Leitsalze, worin Z N oder P, R₃ Benzyl oder Phenyl und R₄ bis R₆ geradkettiges Alkyl mit je 1–12 C-Atomen oder Phenyl oder R₃ bis R₆ geradkettiges Alkyl mit je 1–12 C-Atomen bedeuten. Besonders bevorzugt verwendet man solche

Leitsalze, worin Z N und R₃ bis R₆ geradkettiges Alkyl mit je 1–12 C-Atomen und insbesondere je n-Hexyl bedeuten.

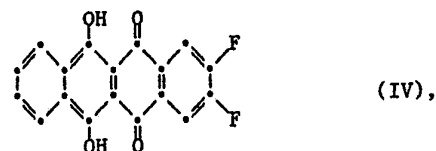
Je nach Temperatur der Elektrolysezellen und eingesetztem Lösungsmittel verwendet man zweckmässig zwischen 0,01 bis 30 g Leitsalz pro Liter. Als Elektrolysezellen können an sich bekannte Vorrichtungen verwendet werden, z.B. solche, worin der Anodenraum durch Teflonsiebe, Glasfritten oder Kapillaren vom Kathodenraum getrennt ist. Die Dimensionen der Elektrolysezellen können in Abhängigkeit der verwendeten Menge an Reaktionskomponenten variieren, beeinträchtigen jedoch die Qualität des erhaltenen Komplexes der Formel I praktisch nicht. Für die Herstellung von etwa 5–50 mg Komplex der Formel I sind z.B. Zellvolumen von 15–100 ml besonders geeignet.

Die Reaktionstemperaturen (Temperaturen der Elektrolysezellen) liegen je nach Art des verwendeten Lösungsmittels mit Vorteil zwischen 0 und 120 °C. Die Stromstärke variiert im allgemeinen zwischen 0,005 µA und 5 µA. Der Durchmesser der Anoden und Kathoden beträgt zweckmässig zwischen 0,1 bis 5 mm.

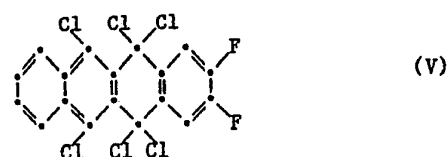
Bei den obigen Umsetzungen werden ein Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracenen und Chlor bzw. Brom oder ein Chlorid- bzw. Bromidsalz in mindestens stöchiometrischer Menge eingesetzt. Im allgemeinen empfiehlt es sich jedoch, mit einem Überschuss an Chlor bzw. Brom oder Chlorid- bzw. Bromidsalz zu beginnen, so dass sich in der Reaktionsphase zu jeder Zeit ein 1- bis 1000facher molarer Überschuss an Chlor bzw. Brom oder Chlorid- bzw. Bromidsalz befindet.

Die 2,3-Difluorsubstituierten Tetracene der Formel II sind gemäss den folgenden Reaktionsschemen erhältlich:

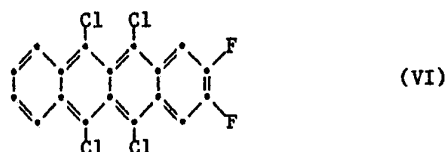
Man setzt das bekannte 4,5-Difluorphthalsäureanhydrid mit dem ebenfalls bekannten 1,4-Hydronaphthochinon in Gegenwart von Bortrioxid und in der Schmelze zu einer Verbindung der Formel IV



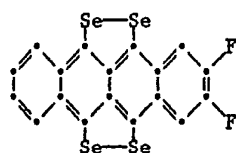
um (vgl. Ch. Weismann et al, J. Chem. Soc. 1939, S. 398–401). Verbindung IV wird mit PCl₅ bei Temperaturen von etwa 100 bis 200 °C zur Verbindung V



chloriert (vgl. Baladis et al, Zh. Org. Chim. 15[2], S. 298–401 [1979]), die durch Behandlung mit SnCl₂ im sauren Reaktionsmedium (Essigsäure) bei Temperaturen von etwa 50 bis 150 °C in die Tetrachlorverbindung der Formel VI



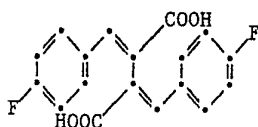
übergeführt wird. Die Verbindung der Formel VI wird mit Na₂Se₂ in einem polaren aprotischen Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, und bei Temperaturen von etwa 40 bis 100 °C zu der Verbindung der Formel VII umgesetzt



(VII).

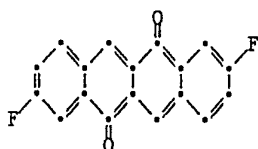
Die 2,8-difluorierten Tetracene der Formel II sind gemäss folgenden Reaktionsschemen erhältlich:

Die zweifache Stobbekondensation von p-Fluorbenzaldehyd mit Bernsteinsäurediestern, z.B. Diethylestern, und anschliessende hydrolytische Aufarbeitung führt zur Fulgensäure der Formel VIII (vgl. K. Freudenberg et al, Ann. d. Chem. 602, S. 184-191 [1957])



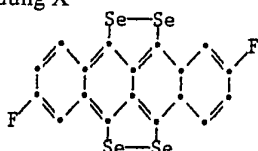
(VIII).

Diese Dicarbonsäure kann entweder zunächst verestert, z.B. mit Ethylalkohol, und dann mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt werden, oder direkt in z.B. 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst mit einer Lewisäure, z.B. $AlCl_3$, behandelt werden. In beiden Fällen erhält man die Verbindung IX



(IX),

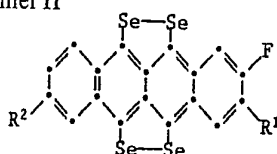
die wie zuvor beschrieben mit PCl_5 und anschliessende Behandlung mit $SnCl_2$ zum 2,8-Difluor-5,6,11,12-tetrachlortetracene umgesetzt wird, aus der dann durch Reaktion mit Na_2Se_2 die Verbindung X



(X)

erhältlich ist.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung sind die Produkte der Formel II



(II),

worin R^1 und R^2 die zuvor angegebene Bedeutung haben, als Mittel zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Aufgrund der metallisch elektrischen Leitfähigkeit und der ausgeprägten elektrischen und optischen Anisotropie eignen sich die erfindungsgemässen Komplexe zur Verwendung als organische elektrische Leiter, z.B. für leitende Beschichtungen auf Kunststoffasern; des weiteren als Polarisatormaterial oder als Zusatz zu antistatischen Beschichtungen und Belägen, beispielsweise solchen auf Kunststoffbasis. Die Komplexe der Formel I können auch in hochleitenden, elektronenstrahl- oder photoempfindlichen Druckmaterialien oder -verfahren eingesetzt werden, wie sie z.B. in der europäischen Patentanmeldung 0 023 988 und der US-Patentschrift 4 036 648 beschrieben sind. Aufgrund ihrer Redoxeigenschaften und der verschiedenen intensiven Farben (je nach Oxidationsstufe grün, blaugrün, blau, gelb) können die Komplexe der Formel I ferner mit Vorteil in Display- und Informationssystemen, wie Farbbildschirmen, sowie in elektronischen Komponenten verwendet werden. Die hochleitenden Kom-

plexe der Formel I sind hierzu besonders geeignet, da sie weiterer Oxidation und Reduktion in elektrischen Anordnungen, wie sie z.B. elektrochrome Schaltungen darstellen, unterworfen werden können. Vor allem eignen sich die erfindungsgemässen Komplexe jedoch aufgrund ihrer mindestens bis zu etwa 2 K stabilen metallischen Phase für verschiedene

Anwendungen in der Tieftemperaturtechnologie, z.B. zur Verwendung als elektrisch leitende Schicht in Kondensatorfolien, oder als aktive Batterieelektrode, zum Beispiel als Kathodenmaterial in Festelektrolytzellen, deren Gebrauch damit auch bei tiefer Temperatur möglich ist. Ferner können die Komplexe für druck- und/oder temperaturabhängige Schaltelemente oder für magnetfeldabhängige Schaltelemente eingesetzt werden.

Figur 1 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Temperatur für (2,3-Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracene)₂-bromid.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

- 20 A) Herstellung von Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracenen
 - a) Herstellung von 2,3-Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracenen
 - 1) 2,3-Difluor-6,11-hydroxy-5,12-naphthacenchinon
8,64 g 4,5-Difluorphthalsäureanhydrid werden mit 9,21 g 1,4-Naphthohydrochinon und 6,14 g B_2O_3 vermischt, die Mischung in einem 250 ml Dreihalsrundkolben unter Rühren auf eine Badtemperatur von 200 °C erhitzt. Bei etwa 130 °C bildet sich eine dunkle Schmelze. Man hält 2 Stunden bei 200 °C, wobei die Schmelze erstarrt. Es wird auf 130 °C abgekühlt, mit 150 ml Wasser versetzt und 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Der gebildete weinrote Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und dann mit heissem Ethanol ausgekocht. Darauf wird der Niederschlag im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet. Man erhält 8,67 g Rohprodukt, das durch Sublimation bei 210 °C/0,0013 mbar gereinigt wird. Man erhält 6,68 g rostbraune Kristalle.
 - 2) 2,3-Difluor-5,6,6,11,12-hexachlor-5,11-dihydrotetracenen
6,68 g Produkt gemäss 1) werden mit 25,5 g Phosphorpen-tachlorid in einer Reibschale vermischt und in einen vorge-wärmten (200 °C Badtemperatur) 250 ml Dreihalsrundkolben gefüllt. Die Mischung wird bei 120 °C am Rückfluss gehalten, bis eine deutliche Gelbfärbung eintritt. Es wird noch 1 Stunde bei einer Badtemperatur von 200 °C belassen, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Eisbadkühlung 132 ml Essigsäure zugetropft. Danach wird bis zum Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt, der gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Essigsäure gewaschen und im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet. Man erhält 7,98 g (83% d.Th.) Produkt.

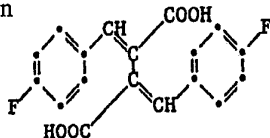
- 3) 2,3-Difluor-5,6,11,12-tetrachlortetracenen
1,63 g Produkt gemäss 2), 61 ml Essigsäure, 6,5 g Zinn(II)chloriddihydrat und 6,7 ml konzentrierte Salzsäure werden in einen Rundhalskolben gefüllt und 1 Stunde am Rückfluss erhitzt, abgekühlt und der gebildete rot-beige Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird mit Essigsäure gewaschen und im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet. Man erhält 1,25 g Rohprodukt, das an Kieselgel (Laufmittel CCl_4) chromatographiert wird. Es werden 170 mg (12,3% d.Th.) Produkt erhalten. Zur Herstellung von ausreichenden Mengen wird der Ansatz wiederholt.

- 4) 2,3-Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracenen

In einem 100 ml Sulfierkolben werden unter Argonatmosphäre 396 mg Selen, 117 mg Natrium und 22 ml Dimethylformamid (DMF) vorgelegt, auf eine Badtemperatur von 110 °C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Danach wird auf 50 °C abgekühlt und zu der roten Lösung

436,7 mg Produkt gemäss 3) und weitere 22 ml DMF zugeben. Die Mischung verfärbt sich grün. Man rührt noch 18 Stunden bei 55 °C Badtemperatur. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit DMF, Chloroform, Benzol und Aceton gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 0,6 g Rohprodukt. 174 mg des Rohproduktes werden bei 280 °C/0,0013 mbar sublimiert. Man erhält 25,9 mg 2,3-Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracen.

b) Herstellung von 2,8-Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracen
1. Herstellung von



In einem 350 ml Dreihalskolben werden unter Argonatmosphäre 22,4 g Natrium-tert.-butylat und 120 ml Toluol vorgelegt und auf -15 °C gekühlt. Unter Kühlung wird langsam eine Mischung aus 24,8 g 4-Fluorbenzaldehyd und 17,4 g Bernsteinsäurediethylester zugetropft. Nachdem die Hälfte zugegeben ist, werden weitere 120 ml Toluol zugegeben und der Rest innerhalb von 80 Minuten zugetropft. Dann lässt man die Temperatur auf 2-3 °C ansteigen und rührt 48 Stunden bei dieser Temperatur. Das Reaktionsgemisch wird mit 300 ml Ether versetzt, mit Wasser ausgeschüttelt und die Etherphase abgetrennt. Die Wasserphase wird dreimal mit Ether ausgeschüttelt, danach mit verdünnter Salzsäure versetzt und nochmals dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherphasen werden vereinigt, zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und danach eingedampft. Man erhält 33,2 g Rohprodukt, das in 100 ml Ether und 200 ml Benzol gelöst wird. Durch Zugabe von 1 l Hexan wird ausgefällt, das Produkt abgesaugt, mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 13,8 g vorgereinigtes Produkt, das durch Sublimation von 8,0 g bei 190-195 °C/0,0013 mbar gereinigt wird. Ausbeute: 4,9 g.

2) Herstellung des Diethylesters des Produktes gemäss 1)

2,0 g des Produktes gemäss 1) und 200 ml Ethanol werden in einen 500 ml Dreihalskolben gefüllt, mit einem Eisbad gekühlt und bis zur Sättigung trockenes HCl-Gas eingeleitet. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht. Dann wird innerhalb 5 Stunden die Temperatur bis zum Rückfluss gesteigert, HCl-Gas eingeleitet und 13 Stunden am Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen, dampft am Rotationsverdampfer ein und erhält 1,9 g Produkt, das mit Hexan/20% Essigsäureethylester am Kieselgel gereinigt wird. Ausbeute: 1,75 g.

3) Herstellung von 2,8-Difluor-naphthacen-6,12-chinon

2 g Produkt gemäss 2) werden zusammen mit 200 ml konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden auf 10 °C gehalten. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und giesst auf Eiswasser. Man schüttelt mit 2 l Chloroform aus, trennt die organische Phase über einem Phasenfilter ab, wäscht nacheinander mit Wasser, einem 1:1 HCl/Wassergemisch, 10%iger NaHCO₃ und wieder mit Wasser, und trocknet über Na₂SO₄. Man verdampft das Lösungsmittel und reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel mit CHCl₃ als Laufmittel. Ausbeute: 480 mg.

4) Herstellung von 2,8-Difluor-5,6,6,11,12-hexachlordihydro-tetracen

237 mg Produkt gemäss 3) und 3,5 g PCl₅ werden vermischt und auf 200 °C erwärmt und 40 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen werden 35 ml Essigsäure zugegeben, 15 Minuten gerührt und dann der Niederschlag abgetrennt. Ausbeute: 121 mg.

5) Herstellung von 2,8-Difluor-5,6,11,12-tetrachlortetracen

121 mg Produkt gemäss 3), 12 ml Essigsäure, 1,2 g SnCl₂·2H₂O und 1,2 ml konzentrierter Salzsäure werden zusammengegeben und eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml Wasser verdünnt, der rote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 91 mg.

6) Herstellung von 2,8-Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracen

57,5 mg Selen, 16,4 mg Natrium und 5 ml DMF werden zusammengegeben und bei 120 °C eine Stunde unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wird auf 55 °C abgekühlt, 54 mg Produkt gemäss 5) und 5 ml DMF zugegeben und 20 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man lässt abkühlen, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit DMF, Chloroform, Benzol und dann Aceton. Nach dem Trocknen wird durch Sublimation bei 275 °C/-0,0013 mbar gereinigt. Ausbeute: 14,7 mg.

Beispiel 1

10 mg gereinigtes 2,3-F₂TSeT bzw. 2,8-F₂TSeT werden in eine Elektrolysezelle, deren Volumen 40 ml beträgt, in deren Anodenraum eingefüllt. Als Leitelektrolyt wird 90 mg Tetra-butylammoniumbromid eingesetzt und unter Argon in die Zelle eingefüllt. Als Lösungsmittel wird Nitrobenzol verwendet. Nach 14 Stunden Aufheizen auf 70 °C werden die Zellen während 10 Stunden unter 0,1 Volt gesetzt. Die Spannungen werden in den folgenden 2 Tagen in 3 Schritten auf 0,5 Volt erhöht, worauf sich ein Strom von 0,05 µA in beiden Zellen einstellt. Nach 7 Wochen werden die auf den Anoden (Durchmesser 1 mm, Pt) gewachsenen Kristalle durch Abwaschen mit Alkohol gesammelt.

Je 2 Kristalle des 2,3-F₂TSeT Br_{0,5} und des 2,8-F₂TSeT Br_{0,5} mit 2 mm Länge und 5 × 5 µm Breite werden auf 4 Golddrähten (Dicke 15 µm) mittels Pt-Paste (308 A Degussa) montiert. Die Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur, gemessen in den obigen 4 Sondenarrangements, beträgt 2000 ohm⁻¹ cm⁻¹ für alle Kristalle. Alle Kristalle haben bis zur unteren Messgrenze von 2 K einen metallischen Verlauf; im Falle von 2,3-F₂TSeTBr_{0,5} ist ab 50 K bis 2 K eine beschleunigte Abnahme des spezifischen Widerstandes zu beobachten (Figur 1). Die Ermittlung der Kristallstrukturen durch Röntgenanalyse ergibt für 2,3-F₂TSeT Br_{0,5} und 2,8-F₂TSeTBr_{0,5} die orthogonale Raumgruppe P2₁2₁2₁. Die Zellkonstanten für 2,3-F₂TSeTBr_{0,5} betragen a: 17,766 Å, b: 17,766 Å und c: 5,133 Å. F₂TSeT steht für Difluor-5,6,11,12-tetraselenotetracen.

Beispiel 2

10 mg gereinigtes 2,8-F₂TSeT wird in den Anodenraum einer Elektrolysezelle von 40 ml Volumen eingefüllt. Als Leitelektrolyt wird 90 mg Tetrahexylammoniumchlorid unter Argon in die Zelle eingefüllt. Als Lösungsmittel wird Nitrobenzol verwendet. Nach 14 Stunden Aufheizen auf 70 °C wird die Zelle unter eine Spannung von 0,8 Volt gesetzt. Diese Spannung wird in den folgenden Tagen in 3 Schritten auf 1,2 Volt erhöht, worauf sich in der Zelle ein Strom von 0,06 µA einstellt. Nach 7 Wochen werden die auf der Anode (Durchmesser 1 mm, Pt) gewachsenen Kristalle durch Abwaschen mit Alkohol gesammelt.

2 Kristalle des 2,8-F₂TSeTCl_{0,5} grösser mit 2 mm Länge und 4 × 4 µm Querschnittabmessungen werden gemäss Beispiel 1 untersucht. Die Leitfähigkeit beträgt bei Raumtemperatur 1500 ohm⁻¹ cm⁻¹, die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ist bis zur unteren Messgrenze von 2 K metallisch. Die Strukturuntersuchung durch Röntgenanalyse ergibt die orthogonale Raumgruppe P2₁2₁2₁ und die oben erwähnte Zusammensetzung 2,8-F₂TSeTCl_{0,5}.

Spezifischer elektrischer Widerstand normiert auf 295 K
in Abhängigkeit von der Temperatur von
 $2,3\text{-F}_2\text{TSeT-X}_{0,5}$, $X=\text{Br}$

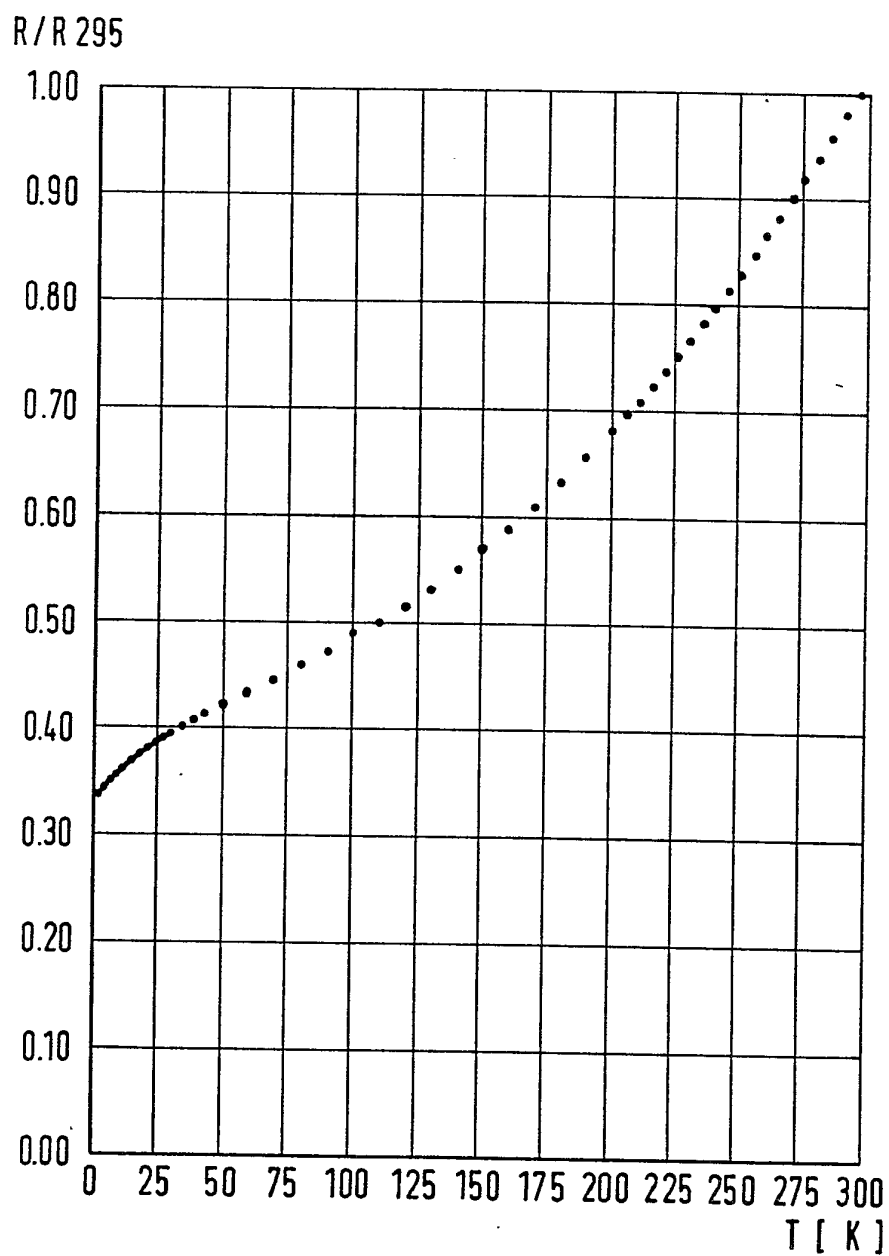


Fig. 1