CH 662 567 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 662 567 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 07 D 495/06
C 07 D 517/06
C 08 F 8/14
C 08 B 3/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 1468/84

(22) Anmeldungsdatum: 23.03.1984

(24) Patent erteilt: 15.10.1987

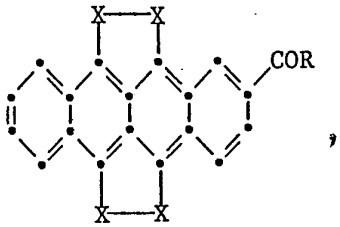
(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.10.1987

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Mayer, Carl W., Dr., Riehen
Kvita, Vratislav, Dr., Reinach BL
Pfeifer, Josef, Dr., Therwil

(54) In 2-Stellung substituiertes 5,6,11,12-Tetrathio- und 5,6,11,12-Tetraselenotetracene, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(57) In 2-Stellung substituiertes 5,6,11,12-tetraseleno- und 5,6,11,12-tetrathiotetracen der Formel

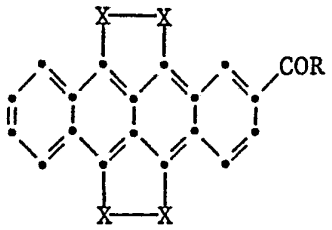


,

worin R und X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben. Die Verbindungen können an Polymere als Seitengruppen gebunden werden. Die Polymeren und die Verbindungen bilden mit Elektronenacceptoren Chargetransfer-Komplexe, die als elektrisch leitende Schichten verwendet werden können.

PATENTANSPRÜCHE

1. In 2-Stellung substituiertes 5,6,11,12-Tetrathio- und 5,6,11,12-tetraselenotetracen der Formel I



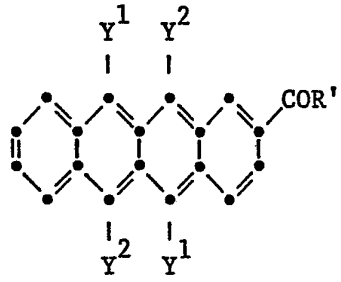
(I),

worin X für S oder Se steht und R Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen, Cycloalkoxy mit 5 bis 16 C-Atomen, ω-Hydroxyalkoxy mit 2 bis 12 C-Atomen, Aryloxy mit 6 bis 16 C-Atomen, Aralkoxy mit 7 bis 12 C-Atomen, –OH, $-NH_2$, –Cl, –Br oder $-NR^1R^2$ bedeutet, worin R^1 Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 16 C-Atomen, ω-Hydroxyalkyl mit 2 bis 12 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 16 C-Atomen oder Aralkyl mit 7 bis 16 C-Atomen ist und R^2 ein Wasserstoffatom ist oder unabhängig die gleiche Bedeutung wie R^1 hat.

2. Tetracene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, ω-Hydroxyalkoxy mit 2 bis 6 C-Atomen, –OH, –Cl, $-NH_2$ oder $-NR^1R^2$ ist, worin R^1 Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, ω-Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl ist und R^2 ein Wasserstoffatom bedeutet.

3. Tetracene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R Methoxy, Äthoxy, 2-Hydroxyäthoxy, –OH, –Cl, $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-NHC_2H_5$ oder $-NHCH_2CH_2OH$ ist.

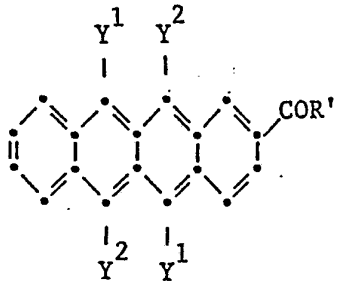
4. Verfahren zur Herstellung von Tetracenen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin X die angegebene Bedeutung hat und R der einwertige Rest eines Alkoholes ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



(II),

worin Y^1 Cl und Y^2 H oder Y^1 H und Y^2 und R′ der einwertige Rest eines Alkoholes sind, bei erhöhter Temperatur mit Schwefel oder Selen umsetzt.

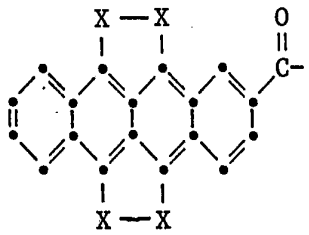
5. Verfahren zur Herstellung von Tetracenen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin X und R die angegebenen Bedeutungen haben und R von R′ in Formel II verschieden ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



(II),

worin Y^1 Cl und Y^2 H oder Y^1 H und Y^2 Cl und R′ der einwertige Rest eines Alkoholes sind, bei erhöhter Temperatur mit Schwefel oder Selen umsetzt, und aus den erhaltenen Carbonsäureestern die Carbonsäuren oder Carbonsäurederivate der Formel I herstellt.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 zum Einbau über die funktionelle (ROC)-Gruppe in natürliche oder synthetische Polymere, zur Herstellung von Polymeren, die eine Seitengruppe der Formel VI



(VI)

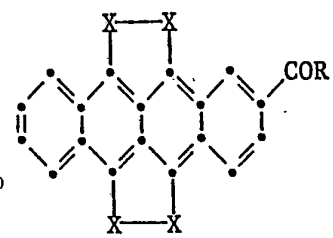
enthalten, worin X für S oder Se steht, indem man Polymere, die Hydroxylgruppen in ihren wiederkehrenden Strukturelementen aufweisen, mit esterbildenden Verbindungen der Formel I umsetzt.

Aus der EP-A-0 065 243 sind photoleitfähige Zusammensetzungen für elektrophotographische Aufzeichnungen bekannt. Ein Bestandteil der Zusammensetzung sind Polymere auf der Basis von Acryl- bzw. Methacrylsäure, die mit 2-Hydroxy(alkyl)-5,6,11,12-tetrathiotetracen oder 2-Hydroxy(alkyl)–5,6,11,12 tetraselenotetracen verestert sind.

Die Polymeren werden erhalten, indem man Acrylsäure- bzw. Methacrylsäure mit 2-Hydroxy- oder 2-(Hydroxyalkoxy)tetracen verestert, die gebildeten Ester polymerisiert und erst darauf das Polymere mit Schwefel bzw. Selen umsetzt, um im Tetracenrest die Thio- bzw. Selengruppen einzuführen. Dieser Herstellungsweg muss gewählt werden, weil 2-Hydroxytetracen unter den Reaktionsbedingungen zur Einführung von Schwefel- bzw. Selenbrücken instabil ist.

Die nachträgliche Einführung der Schwefel- und Selengruppen in das Polymere wird insofern als nachteilig empfunden, als keine vollständige Reaktion erzielt werden kann und es ist schwierig, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Es ist daher wünschenswert, über Tetrathio- oder Tetraselenotetracen mit einer funktionellen Gruppe zu verfügen, die man zur Herstellung von definierten Polymeren verwenden kann.

Gegenstand der Erfindung sind ein in 2-Stellung substituiertes 5,6,11,12-Tetrathio- und 5,6,11,12-Tetraselenotetracen der Formel I



(I)

worin X für S oder Se steht und R Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen, Cycloalkoxy mit 5 bis 16 C-Atomen, ω-Hydroxyalkoxy mit 2 bis 12 C-Atomen, Aryloxy mit 6 bis 16 C-Atomen, Aralkoxy mit 7 bis 12 C-Atomen, –OH, $-NH_2$, –Cl, –Br oder $-NR^1R^2$ stehen, worin R^1 Alkyl mit 1 bis 12 C-

Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 16 C-Atomen, ω-Hydroxyalkyl mit 2 bis 12 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 16 C-Atomen oder Aralkyl mit 7 bis 16 C-Atomen ist und R^2 ein Wasserstoffatom ist oder unabhängig die gleiche Bedeutung wie R^1 hat.

R als Alkoxy kann linear oder verzweigt sein und enthält bevorzugt 1 bis 6 C-Atome. Beispiele sind Methoxy, Äthoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Hexoxy, Octoxy, Decoxy und Dodecoxy. Bevorzugt sind Äthoxy und besonders Methoxy.

R als Cycloalkoxy enthält bevorzugt 5 oder 6 Ringkohlenstoffatome. Beispiele sind Cyclopentoxy, Cyclohexoxy und Methylcyclohexoxy.

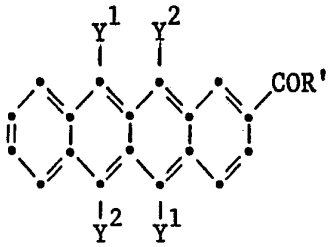
R als ω-Hydroxyalkoxy enthält bevorzugt 2 bis 6 C-Atome, das linear oder verzweigt sein kann. Beispiele sind 2-Hydroxyäthoxy, 2-Hydroxypropoxy, 2,3-Dihydroxypropoxy und 3-Hydroxybutoxy.

R als Aryloxy und Aralkoxy leitet sich bevorzugt von Phenyl- bzw. Benzyl ab. Beispiele sind Phenoxy und Benzyloxy.

R^1 und R^2 als Alkyl können linear oder verzweigt sein und enthalten bevorzugt 1 bis 6 C-Atome. Beispiele sind Methyl, Äthyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, Pentyl und Hexyl. Als Cycloalkyl sind R^1 und R^2 bevorzugt Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Als ω-Hydroxyalkyl haben R^1 und R^2 die gleiche Bevorzugung wie R als ω-Hydroxyalkyl. Als Aryl sind R^1 und R^2 bevorzugt Phenyl und als Aralkyl bevorzugt Benzyl. Bevorzugt sind solche $-NR^1R^2$-Reste, in denen R^2 ein Wasserstoffatom bedeutet.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist R in Formel I Methoxy, Äthoxy, 2-Hydroxyäthoxy, -OH, -Cl, $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-NHC_2H_5$ und $-NHCH_2CH_2OH$.

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



(II)

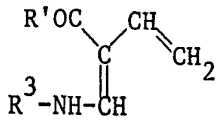
worin Y^1 Cl und Y^2 H oder Y^1 H und Y^2 Cl und R' der einwertige Rest eines Alkoholes sind, bei erhöhter Temperatur mit Schwefel oder Selen umsetzt, und gegebenenfalls aus diesen Carbonsäureestern in an sich bekannter Weise Carbonsäurederivate der Formel I herstellt.

R' als einwertiger Rest eines Alkohols ist bevorzugt ein Alkoxyrest, besonders Methoxy. Die erhaltenen Carbonsäureester können nach bekannten Verfahren in Carbonsäurederivate der Formel I überführt werden. Die freie Carbonsäure ist durch Hydrolyse erhältlich, aus der die Säurechloride bzw. -bromide hergestellt werden können. Die Carbonsäureamide erhält man durch Amidierung der Carbonsäuren bzw. Carbonsäurehalogenide oder der Carbonsäureester. Carbonsäureester können in einfacher Weise durch Umesterung erhalten werden.

Die Umsetzung mit Schwefel oder Selen erfolgt bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise mindestens 130 °C. Vorteilhaft wird die Umsetzung in halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere 1,2,4-Trichlorbenzol vorgenommen.

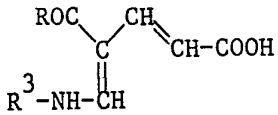
Die Verbindung der Formel II kann nach folgendem mehrstufigem Verfahren hergestellt werden:

Man stellt zunächst nach bekannten Verfahren [vgl. V. Kvita, Helv. Chim. Acta 66, 2769 (1983)] ein 1,2-substituiertes Butadien der Formel V



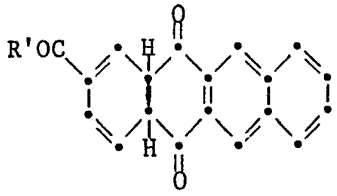
(V)

durch die Reaktion eines Anilins der Formel R^3NH_2 mit Cumalinsäureester und Decarboxylierung der gebildeten Säure der Formel



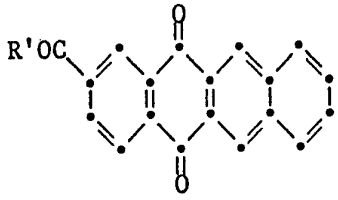
her. R' in Formel V ist der einwertige Rest eines Alkohols, bevorzugt Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methoxy. R^3 in Formel V ist der Rest eines Arylamines mit einem pK_a-Wert von mindestens 1,05. Bevorzugte Arylamine sind Phenylamine. Beispiele sind Anilin, Toluidin und halogenierte Phenylamine, wie z.B. p-Fluoranilin und besonders p-Chloranilin.

Die Verbindung der Formel V wird in einer Diels-Alder-Reaktion, vorzugsweise bei Temperaturen um 50 °C und in einem polaren Lösungsmittel wie z.B. Dimethylsulfoxid, mit 1,4-Anthrachinon unter Abspaltung von R^3NH_2 zu 2-R'OC-5,12-naphthacendihydrochinon der Formel



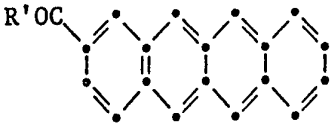
umgesetzt, das zum entsprechenden Hydrochinon umlagert.

Dieses Hydrochinon ist im verwendeten Reaktionsmedium an der Luft instabil und oxidiert spontan zum 2-(R'OC)-5,12-naphthacenchinon der Formel IV



(IV)

Das Chinon der Formel IV wird in an sich bekannter Weise zum 2-(R'OC)-tetracen der Formel III



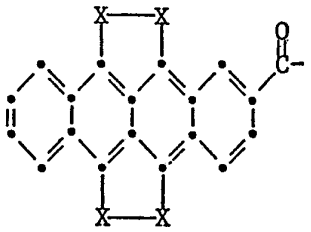
(III)

reduziert. Die Reduktion erfolgt mit nascierendem Wasserstoff durch Zinkstaub in einem sauren Reaktionsmedium wie z.B. Essigsäure.

Das Tetracen der Formel III wird zu 2-(R'OC)-5,11- oder 2-(R'OC)-6,12-dichlortetracen der Formel II chloriert, z.B. mit Sulfurylchlorid [vgl. Bull. Soc. Chim. France, 427 (1948)].

Bei den Verbindungen der Formel I handelt es sich um kristalline Feststoffe, die schwarz bis schwarzgrün gefärbt sind. Die Verbindungen sind unter Luftausschluss thermisch stabil und können über die funktionelle (ROC)-Gruppe nachträglich in geeignete natürliche oder synthetische Polymere eingebaut werden, wodurch man gezielt Polymere mit einem definierten Gehalt an Tetrathiotetracen- bzw. Tetraselenotetracengruppen herstellen kann. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I zum Einbau über die funktionelle (ROC)-Gruppe in natürliche oder synthetische Polymere.

Die Polymeren enthalten als Seitengruppe solche der Formel VI

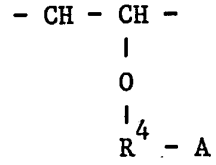


(VI).

Die Polymeren können ein mittleres Molekulargewicht von 10^3 bis 10^6, vorzugsweise $5 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^5$ aufweisen.

Geeignete Polymere sind solche, die Hydroxylgruppen in ihren wiederkehrenden Strukturelementen aufweisen. Beispiele hierfür sind Cellulose, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohole, die teilweise oder ganz mit Hydroxyalkylgruppen verätherte sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polymeren wiederkehrende Strukturelemente der Formel VII



(VII),

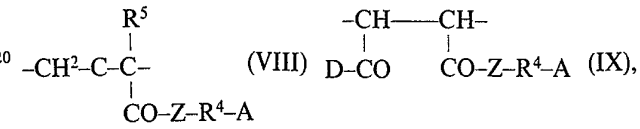
worin R^4 für eine direkte Bindung oder C_nH_{2n}–O mit n = 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6, und A für einen Rest der Formel VI stehen.

Die Polymeren können bis zu 80 Mol-%, vorzugsweise bis zu 50 Mol-% und besonders bis zu 20 Mol-% andere Strukturelemente von Vinylcomonomeren enthalten. Beispiele für solche Comonomeren sind:
α-Olefine, Vinylhalogenide, beispielsweise Vinylbromid, Vinylchlorid und Vinylfluorid, Vinylidene, beispielsweise Vinylidenchlorid, Nitrile α,β-ungesättigter Säuren, beispielsweise Acrylnitril oder Methacrylnitril, α,β-ungesättigte Säuren, ihre Ester oder Halogenderivate, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Octylacrylat, 2-Äthyl-hexylacrylat, Äthylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Dimethylaminoäthylmethacrylat, Diäthylaminoäthylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylacrylat oder Chlormethylmethacrylat, α,β-ungesättigte Carbonsäureamide und ihre Derivate, beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, aromatische Vinylverbindungen, beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Vinyltoluol oder α-Chlorstyrol, Vinylketone, beispielsweise Methylvinylketon, Vinylester, beispielsweise Vinylacetat, heterocyclische Vinylverbindungen, beispielsweise Vinylpyridin, Vinylpyrrolidon sowie Vinyläther.

Die Homo- und Copolymeren können hergestellt werden, indem man die Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren mit esterbildenden Verbindungen der Formel I umsetzt, also den Estern, Carbonsäuren und Carbonsäurehalogeniden. Die Reaktion wird bevorzugt in Lösung und bei erhöhten Temperaturen, z.B. von 50 bis 200 °C, durchgeführt. Die gebildeten erfindungsgemässen Polymeren können durch Ausfällen mit einem Nichtlösungsmittel oder durch Verdampfen des verwendeten Lösungsmittels isoliert werden.

Weitere geeignete Homo- und Copolymere sind solche, die sich von α,β-ungesättigten Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid ableiten. Für die Copolymeren sind die zuvor erwähnten Comonomeren in den angegebenen Mengenverhältnissen geeignet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten solche Polymere wiederkehrende Strukturelemente der Formeln VIII und/oder IX



(VIII) (IX),

worin R^5 für H oder CH_3 steht, Z –O– oder $-NR^7-$ bedeutet, worin R^7 H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen ist, R^4 $-C_nH_{2n}Z-$ mit n = 2 bis 12, A einen Rest der Formel VI und D –OH oder die Z–R^4–A–Gruppe bedeuten. Z steht bevorzugt für –O–, R^4 enthält bevorzugt 2 bis 6 C-Atome und R^7 ist bevorzugt CH_3 und besonders H. Beispiele für R^4 sind $-(CH_2)_6-O-$, $-(CH_2)_5-O-$, $-(CH_2)_4-O-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-CH_2CHCH_3-O-$, $(CH_2CHOHCH_2O-$ und besonders $-CH_2CH_2O-$. Der Rest D in Formel IX steht vorzugsweise für –OH.

Polymere mit den Strukturelementen der Formeln VIII und/oder IX können nach bekannten Methoden hergestellt werden. So können Monomere der Formel I mit Hydroxylgruppen im Rest R in die Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure überführt werden, z.B. mit den entsprechenden Säurehalogeniden. Die Umsetzung solcher Monomerer mit Maleinsäureanhydrid führt zu den Halbestern. Diese Ester können alleine oder zusammen mit weiteren Comonomeren in bekannter Weise polymerisiert werden. Es ist auch möglich, Homo- und Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure bzw. ihre ester- oder amidbildenden Derivate (z.B. Ester, Hydroxyalkylester, Anhydride und Amide) mit ester- bzw. amidbildenden Derivaten von Verbindungen der Formel I umzusetzen, und die Polymeren mittels bekannter Methoden zu isolieren.

Aus den erfindungsgemässen Verbindungen können somit Polymere mit einem definierten Gehalt an Resten der Formel VI hergestellt werden. Die Polymeren sind filmbildend und starke Elektronendonatoren. Diese Polymeren reagieren als Donatoren mit Elektronenacceptoren zu Chargetransferkomplexen, die eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Geeignete Elektronenacceptoren sind z.B. Brom und Jod. Mit den Polymeren können auch verschiedene Substrate wie Metalle oder Kunststoffe beschichtet und diese Materialien als elektrochrome Elektroden verwendet werden [vgl. Appl. Phys. Lett., 36(6), 422 (1980)].

Ferner können die erfindungsgemässen Polymeren als Elektronenstrahl-Resist eingesetzt werden [vgl. Appl. Phys. Lett. 40(1), 90 (1980)].

Die Polymeren können auch für photoleitfähige Zusammensetzungen verwendet werden, zum Beispiel solchen photoleitfähigen Zusammensetzungen, die (a) ein wie zuvor beschriebenes Polymer zusammen mit (b) einem Elektronenacceptor und/oder Sensibilisator enthalten. Die Elektronenacceptoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 1 Mol

pro Mol Polymer (a) eingesetzt und die Sensibilisatoren bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 40, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Polymer (a).

Geeignete Elektronenacceptoren sind z.B. Jod, Brom, Metallhalogenide (Lewissäuren) wie SbF_5 oder BF_3, Chinone, aromatische Nitroverbindungen und Tetracyanoäthylen, die z.B. in der EP-A-0 065 243 beschrieben sind. Dort sind auch geeignete Sensibilisatoren beschrieben, z.B. Farbstoffe wie Methylenblau, chemische Sensibilisatoren wie Maleinsäure, p-Nitrophenol und Tetrachlorbisphenol-A.

Die Zusammensetzungen können hergestellt werden indem man die Komponenten (a) und (b) löst und mischt. Bei der Herstellung kann, falls gewünscht, auch ein Bindemittel mitverwendet werden. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Benzol, Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Aceton, Methanol, Chloroform, Tetrahydrofuran, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und N-Methylpyrrolidon.

Mit den Lösungen können Substrate beschichtet werden, die man nach bekannten Verfahren als elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial verwenden kann (vgl. z.B. EP-A-0 065 243).

Die erfindungsgemässen Verbindungen und Polymere können auch zur Herstellung von Videoaufzeichnungsmaterialien verwendet werden (vgl. EP-A-0 054 109).

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können auch direkt zur Herstellung elektrisch leitender Charge-Transfer-Komplexsalze verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

Beispiel 1

a) 1-(p-Chloranilino)-2-carbomethoxy- 4-carboxyl- butadien.

Unter leichtem Erwärmen werden 46,2 g Cumalinsäuremethylester in 30 ml Methanol sowie 38,1 g p-Chloranilin in 60 ml Methanol gelöst. Die abgekühlten Lösungen werden unter Rühren langsam zusammengegeben und gekühlt. Es bildet sich ein gelb-kristalliner Niederschlag. Man lässt über Nacht stehen, saugt danach die Kristalle ab. wäscht mit Methanol und trocknet im Exsikkator bei 40 °C und 1,3 Pa über P_2O_5. Ausbeute: 76 g; Schmelzpunkt: 160–161 °C.

b) Decarboxylierung von 2) zu 1-(p-Chloranilino)-2-carbomethoxy- butadien und anschliessende Diels-Alder-Reaktion mit 1,4-Anthrachinon zu 2-Carboxymethoxy-naphthacen-5,12-chinon.

14,05 g der Verbindung a) werden in 60 ml Dimethylsulfoxid gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich CO_2 entwickelt. Es bildet sich eine klare Lösung. Darauf werden 10,4 g 1,4-Anthrachinon in 500 ml Dimethylsulfoxid durch Erwärmen auf 50 °C gelöst, mit der klaren Lösung vereinigt und 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Es bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag. Man kühlt das Reaktionsgemisch im Eisbad ab, verdünnt mit 250 ml Aceton, nutscht den Niederschlag ab und wäscht mit eiskalten Aceton. Man erhält 6 g Rohprodukt. Aus den Mutterlaugen können weitere 2 g Rohprodukt isoliert werden. Das Rohprodukt wird bei 230 °C in einem Temperaturgradientenrohr sublimiert. Man erhält 7,7 g reines 2-Carboxymethoxy-naphthacen-5,12-chinon (b) in einer Ausbeute von 25%.

Dünnschichtchromatogramm auf Kieselgel mit $CHCl_3$: ein hellgelb fluoreszierender Fleck mit $R_f = 0{,}4$. IR-Banden bei 1735 und 1690 cm^{-1}. Massenspektrum: $M^+ = 316$; $M-OCH_3 = 285$; 257 (285–CO); 229 (257–CO)

c) Reduktion von Verbindung (b) zu 2-Carboxymethoxy-naphthacen.

In einem 2,5 l Sulfierkolben mit Rührer und Rückflusskühler werden 7,7 g Verbindung (b), 23,1 g Zn-Staub, 1150 ml Eisessig und 62 ml Wasser unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Danach lässt man Abkühlen und dekantiert vom überschüssigen Zn-Staub ab. Der gebildete orange-rote Niederschlag wird abgenutscht mit wenig Eisessig und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 3,9 g Rohprodukt, das man bei 200 C und 0,13 Pa im Gradientenrohr sublimiert. Das Sublimat besteht aus 3,7 g (Ausbeute 53%) reinem 2-Carbomethoxynaphthacen. Elektronenspektrum in Benzol ergibt $\lambda_{max} = 487$, 457, 430, 404, 381 und 361 nm. Massenspektrum: M^+ 286, 255 (M^+-OCH_3); 227 (255–CO); 143 (M^{2+})

d) Herstellung von 2-Carbomethoxy-5,11-(oder 6,12)-dichlornaphthacen (d).

Unter Argon werden in einem Sulfierkolben 4 g 2-Carbomethoxynaphthacen in 50 ml Nitrobenzol suspendiert und im Eisbad gekühlt. Dazu werden langsam während 30 Minuten 4,05 g Sulfurylchlorid gelöst in 50 ml Nitrobenzol, unter Rühren zugetropft. Danach wird das Eisbad entfernt und langsam auf 50 °C Badtemperatur erwärmt. Man rührt 1 Stunde bei dieser Temperatur, wobei eine klare dunkel-orange Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 500 ml Methanol. Der gebildete rot-orange Niederschlag wird abgenutscht, mit kaltem Methanol gewaschen und bei 0,13 Pa und 50 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 75%. Massenspektrum: $M^+ = 354/356$.

e) 2-Carbomethoxy-5,6,11,12-tetrathiotetracen

In einem Sulfierkolben mit Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr werden 6,8 g Verbindung (d) und 2,6 g Schwefel in 200 ml 1,2,4-Trichlorbenzol unter Argon 8 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Produkt abgenutscht und aus siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol umkristallisiert. Es entstehen feine, schwarz-grüne Nadeln in einer Ausbeute von 7 g (90%). Elektronenspektrum in Trichlorbenzol: λ_{max} 740 und 680 nm. Massenspektrum: $M^+ = 410$; $M-COOCH_3 = 351$.

Beispiel 2

2-Carbomethoxy-5,6,11,12-tetraselenotetracen

Es wird wie in Beispiel 1e) verfahren, aber unter Verwendung von Selen anstelle von Schwefel. Die Reaktionszeit beträgt 120 Stunden. Der isolierte schwarze Festkörper wird im Temperaturgradientenrohr bei 260 °C und 0,13 Pa sublimiert. Die Ausbeute beträgt 5%. Massenspektrum: $M^+ = 602$. Sichtbares Spektrum in 1,2,4-Trichlorbenzol: $\lambda_{max} = 754$ und 694 nm.

Beispiel 3

Herstellung leitender CT-Salze vom Typ 2-Carbomethoxy-5,6,11,12-tetrathiotetracen $(SbF_6)_x$ und 2-Carbomethoxy-5,6,11,12- tetrathiotetracen $(Cl)_x$. Es wurden je 10 mg 2-Carbomethoxy-5,6,11,12- tetrathiotetracen in einer Elektrolysezelle in 30 ml eines Gemisches aus 40% Methylenchlorid und 60% Chlorbenzol und 30 mg Tetrabutylammoniumhexafluoroantimonat bzw. Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid während 10 Wochen elektrolysiert (1,38 V; $1{,}4 \cdot 10^{-7}$ A; bzw. 0,93 V, $4 \cdot 10^{-7}$ A). Die so erhaltenen Mikrokristalle wurden auf Glasplättchen an den Enden mit Pt-Paste kontaktiert und auf ihr Widerstandsverhalten untersucht.

Leitfähigkeit (Raumtemperatur): $\sim$ 30 $Ohm^{-1}cm^{-1}$ (SbF_6-Salz)

Leitfähigkeit (Raumtemperatur): $\sim$ 0,2 $Ohm^{-1}cm^{-1}$ (Cl-Salz)

Beispiel 4

5,6,11,12-Tetrathio-tetracen-2-(6'-hydroxyhexyl)-carbonsäureester.

Eine Mischung von 1,2 g 2-Carbomethoxy-5,6,11,12-tetrathiotetracen, 30 g Hexandiol und 1 mg Tetraisopropyltitanat wird unter N_2-Atmosphäre in einem Gefäss unter Rüh-

ren auf 150 °C erwärmt und 20 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen werden 100 ml Wasser zugesetzt und das Umsetzungsprodukt ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse:

berechnet:	C 60,46	H 4,06	O 9,66	S 25,82
gefunden:	C 60,1	H 4,1	O 9,66	S 25,6

Beispiel 5

Herstellung eines Additionsproduktes mit Malein-Säureanhydrid/Vinylmethylether-Copolymer

1 g Hydroxyester gemäss Beispiel 4 wird in 20 ml N-Methylpyrrolidon gelöst. 0,35 g Gantrez An 119® (Maleinsäureanhydrid/Vinylmethylether-Copolymer) zugegeben und auf 50 °C erwärmt. Dann werden 0,3 ml Triethylamin zugesetzt und 24 Stunden gerührt. Dann wird in 200 ml Wasser gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet.

Elementaranalyse:

berechnet:	C 58,73	H 4,33	O 17,78	S 19,12
gefunden:	C 58,4	H 4,2	O 15,1	S 21,6