

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2007-310

(13) Druh dokumentu: **A3**

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.04.2007**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **05.11.2008**
(Věstník č. 45/2008)

(51) Int. Cl.:

C07D 495/04 (2006.01)

C08F 134/04 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Výzkumný ústav organických syntéz a.s., Pardubice 20,
CZ

(72) Původce:

Kubáč Lubomír Ing., Pardubice - Rybitví, CZ
Částková Kateřina Ing., Pardubice - Studánka, CZ
Nečas Miroslav Ing. CSc., Pardubice, CZ

(74) Zástupce:

KUDRLIČKA a SEDLÁK, Ing. Jiří Sedlák, Husova 5,
České Budějovice, 37001

(54) Název přihlášky vynálezu:

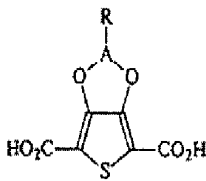
Způsob přípravy 3,4-alkylendiothiofenů

(57) Anotace:

Postup přípravy 3,4-alkylendiothiofenů obecného vzorce I dekarboxylací příslušných 2,5-dikarboxylových kyselin obecného vzorce II v prostředí alkanolaminů za katalytického působení směsi oxidů těžkých kovů. Za těchto podmínek se obdrží dlouhodobě stabilní produkt vysoké čistoty, který již není třeba dále rafinovat.



Vzorec I



Vzorec II

Způsob přípravy 3,4-alkylendioxothiofenů

Oblast techniky

Vynález se týká nového postupu přípravy 3,4-alkylendioxothiofenů dekarboxylací příslušných dikarboxylových kyselin.

Dosavadní stav techniky

Polymerní organické vodiče byly objeveny v r. 1977 (Chiang C. K. a spol.: Phys. Rev. Lett., 1977, 39, 17, 1098; Shirakawa H. a spol.: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 16, 578) a od té doby se tato oblast chemie dramaticky rozvíjí. Mimořádná pozornost je věnována vodivým polymerům, oligomerům a kopolymerům syntetizovaným z derivátů 3,4-alkylendioxythiofenu obecného vzorce I,



kde A je $-(CH_2)_n-$, přičemž n je 1 až 3

R je H nebo alkyl C_1 až C_{15} nebo n-hydroxyalkyl C_1 až C_{10}

protože jsou stabilní, mají nízký oxidační potenciál, vysokou vodivost a vynikající elektrochromní vlastnosti (Groenendaal L. a spol.: Adv. Mater. 2003, 15, 855).

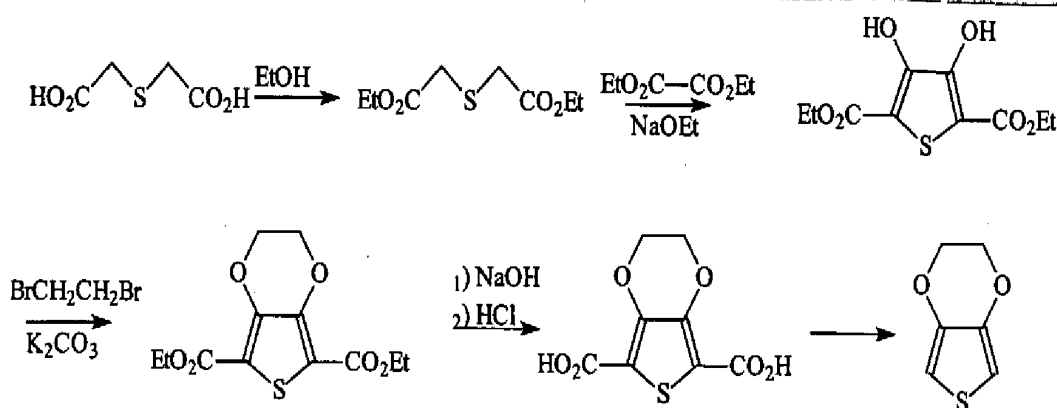
Polymery na bázi 3,4-alkylendioxythiofenu jsou v současné době často používány ve formě polyelektrolytického vodného systému obsahujícího poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (dále PEDOT) a polystyrensulfonovou kyselinu. Tento produkt má dobré filmotvorné vlastnosti, vysokou vodivost (cca 10 S/cm), vysokou světelnou propustnost a vynikající stabilitu (Bayer AG, Patent EP 440097, 1991, Agfa Gevaert, Patent EP 564911, 1993) a nachází uplatnění v elektronických aplikacích

(antistatické nátěry, vodivé nátěry, organické světlo emitující diody, kondenzátory, organické transistory, vodivé sensory a pod.).

Polymerní materiály na bázi 3,4-alkylenlendioxythiofenu lze připravovat in situ chemickou nebo elektrochemickou polymerací, přičemž lze získat filmy s vynikajícími elektrickými, optickými vlastnostmi a elektrochromními vlastnostmi (Corradi R., Armes S. P., Synth. Met. 1997, 84, 453; Pei O. a spol. Polymer 1004, 35, 1347, Sapp S. a. a spol. Adv. Mater. 1996, 8, 808). Rozpustnost polymerů a optoelektrochemické parametry těchto materiálů lze s výhodou ovlivňovat vhodnými substituenty vázanými na monomeru (Kumar A., Reynolds J. R., Macromolecules 1996, 29, 8551). Nové vodivé polymerní systémy byly získány kopolymeracemi 3,4-alkylenedioxythiofenu s řadou dalších monomerů (Sezer E. a spol. J. Appl. Electrochem. 2003, 33, 295; Doherty W. J. a spol. Macromolecules 2006, 39, 4418).

Pro přípravu polymerů a kopolymerů in situ jsou vyžadovány monomery o vysoké čistotě, musí být bezbarvé a transparentní, a proto se po syntéze čistí buď pomocí sloupcové chromatografie nebo se destilují za vysokého vakua. Oba postupy jsou však technicky, časově a ekonomicky velmi náročné, obzvláště pokud se jedná o výroby ve větších objemech.

Základní monomer 3,4-ethylenedioxythiofen, se připravuje podle postupu uvedeného na reakčním schématu 1 (Heywang F., Jonas F., Advanced Materials 1992, 4, 116).



Reakční schéma 1

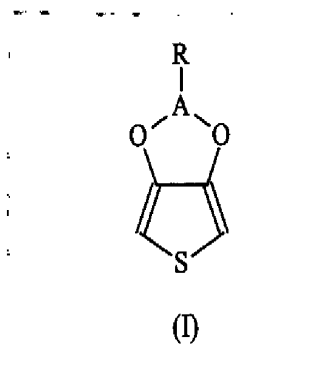
Posledním reakčním stupněm je dekarboxylace 3,4-ethylendioxythiofēn-2,5-dikarboxylové kyseliny. Tepelná dekarboxylace vyžaduje vysokou teplotu, neboť výchozí surovina taje při teplotě nad 300 °C, což vede k vysoké spotřebě energie. Proces se provádí v inertní atmosféře, produkt se extrahuje acetonem a výtěžek 54 % je nízký (Coffey a spol. Synthetic Commun. 1996, 26 (11), 2205). Při reakci vznikají dehtovité vedlejší látky. Tento postup je pro průmyslovou aplikaci nevhodný.

Při dekarboxylaci 3,4-ethylendioxythiofēn-2,5-dikarboxylové kyseliny se jako medium používá chinolin, který byl poprvé popsán v patentu U.S. No. 2,453,103 při dekarboxylaci 3,4-dimethoxythiofēn-2,5-dikarboxylové kyseliny. Reakce se podle tohoto postupu provádí při teplotách 180 až 185 °C za přítomnosti práškové mědi. V konečném produktu nesmí zůstat zbytkový chinolin. Ten se proto jednak vypírá vodou a minerální kyselinou a následně je ještě nutno zařadit sloupcovou chromatografii. Přesto v produktu často zůstává chinolin ve stopovém množství, v průběhu skladování dochází k jeho oxidaci, která způsobuje nepříznivé ztmavnutí celého produktu a tím i jeho znehodnocení. Lepších výsledků nelze dosáhnout ani tím, že se měděný katalyzátor nahradí CuO/Cr₂O₃ (Fager E., J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 2217).

Patent EP 1142888A1 (DE 10016723, US Pat. 6,369,239) popisuje postup dekarboxylace 3,4-dialkoxy-2,5-thiofendikarboxylových a 3,4-alkylendioxy-2,5-thiofendi-karboxylových kyselin v prostředí rozpouštědla, které má bod varu vyšší než dekarboxylovaná látka (silikonový olej, keton, ether, sulfoxid, sulfon, alkohol), přičemž použité rozpouštědlo není aromatická, dusík obsahující látka. Jako katalyzátor se používá sůl těžkého kovu, zejména mědi. Po ukončení dekarboxylace se vzniklý 3,4-alkylendioxythiofēn musí vakuově (20 mbar) vydestilovat z reakční směsi. Nevýhodou tohoto procesu je vysoká energetická a aparaturní náročnost spojená s destilací alkylendioxythiofēnů, které mají bod varu nad 200 °C a to, že pro některé deriváty není tento postup použitelný.

Podstata vynálezu

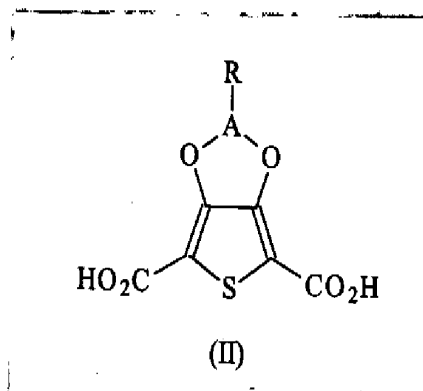
Nevýhody výše popsaných postupů přípravy 3,4-alkenyldioxothiofenů obecného vzorce



kde A je $-(CH_2)_n-$, přičemž n je 1 až 3,

R je H nebo alkyl C_1 až C_{15} nebo n-hydroxyalkyl C_1 až C_{10} ,

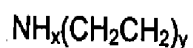
lze eliminovat použitím vhodného postupu pro proces dekarboxylace 3,4-alkenyldioxothiofen-2,5- dikarboxylové kyseliny obecného vzorce II,



kde A je $-(CH_2)_n-$, přičemž n je 1 až 3

R je H nebo alkyl C_1 až C_{15} nebo n-hydroxyalkyl C_1 až C_{10} ,

v prostředí alkanolaminu nebo směsi alkanolaminů obecného vzorce III



(III)

kde $x = 0$ až 2 a $x + y = 3$,

za zvýšené teploty a za katalytického působení solí mědi nebo směsi solí mědi, chromu a barya.

Postupem podle vynálezu lze dekarboxylovat 3,4-ethylen- nebo 3,4-propylendioxothiopen-2,5-dikarboxylové kyseliny případně alkylsubstituované deriváty těchto sloučenin obsahující lineární nebo rozvětvený alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 15, nebo hydroxyalkylsubstituované deriváty těchto sloučenin o počtu atomů uhlíku 1 až 15. Rovněž mohou být dekarboxylovány směsi 3,4-alkylendioxothiopen-2,5-dikarboxylových kyselin, např. směs 3,4-(1'-hydroxy-methylethylen)-dioxothiopen-2,5-dikarboxylové kyseliny a 3,4-(1'-hydroxypropylen)-dioxothiopen-2,5-dikarboxylové kyseliny, které vznikají při reakci 3,4-dihydroxythiopen-2,5-dikarboxylové kyseliny s epihalohydrinem. Rozdělení této směsi je velice obtížné i s využitím sloupcové chromatografie (Ng a spol. J. Mater. Sci. Lett., 1997, 16, 809).

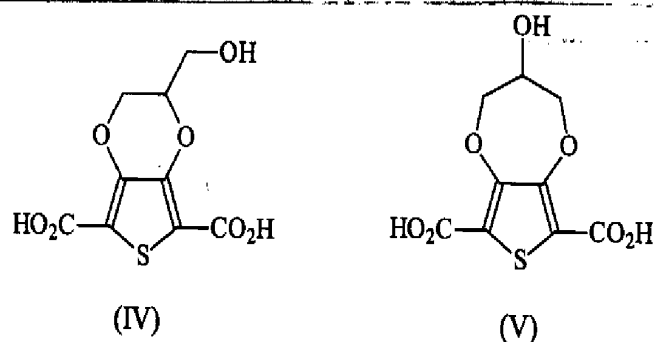
Dekarboxylace dikarboxylových kyselin obecného vzorce II se podle vynálezu provádí v prostředí alkanolaminu nebo směsi alkanolaminů obecného vzorce III (monoethanolamin, diethanolamin a triethanolamin). Výhodou těchto rozpouštědel je, že mají vysoký bod varu a jsou dobře mísitelná s vodou. Výsledný produkt lze po ukončení dekarboxylace snadno izolovat v takové čistotě, že jej není nutno dále rafinovat ani destilací ani sloupcovou chromatografií. Regenerované alkanolaminy lze znovu použít pro další dekarboxylační reakce.

Podle vynálezu probíhá dekarboxylace dikarboxylových kyselin obecného vzorce II v prostředí alkanolaminu při zvýšené teplotě 120 až 180 °C a za katalytického působení solí mědi, s výhodou oxidu měďnatého nebo směsného oxidu měďnatého, chromitého a barnatého, přičemž požadovaný 3,4-alkylendioxothiopen se získá ve vysokém výtěžku.

Izolace získaných 3,4-alkylendioxothiopenů postupem podle vynálezu se provádí tak, že produkt se vyextrahuje nepolárním rozpouštědlem (např. toluen, chloroform, ethylacetát, diethylether nebo dichlormethan) ze směsi alkanolaminu a vody. Po vysušení takto obdrženého roztoku a snadném oddestilování použitého rozpouštědla se obdrží produkt ve velmi vysoké čistotě (> 99 %), který není nutno dále rafinovat. Vzhledem k tomu, že produkt neobsahuje žádná rezidua, jeho barevný odstín je dlouhodobě stálý, a to i za laboratorní teploty.

8

Dále bylo zjištěno, že v průběhu dekarboxylace směsi 3,4-(1'-hydroxymethylethylen)-dioxothiopen-2,5-dikarboxylové kyseliny a 3,4-(1'-hydroxypropylen)-dioxothiopen-2,5-dikarboxylové kyseliny, které jsou po kondenzaci připraveny v poměry 70 : 30, dochází během dekarboxylace ke změně poměru těchto dvou derivátů od 75 : 25 až po 95 : 5. Pokud se použije během dekarboxylace jako medium chinolin, pak se poměr derivátů nemění. Pokud se však použije triethanolamin dojde ke zvýšení obsahu látky IV v produktu. Postupem podle vynálezu lze připravit prakticky čistý derivát IV, aniž by bylo nutno jednotlivé deriváty pracně odseparovávat. Navíc nedochází ke ztrátám na výtěžku, protože při použití např. triethanolaminu jako media při dekarboxylaci dochází k intermolekulárnímu přesmyku, bez vedlejšího vlivu na výtěžek reakce.



Příklady provedení vynálezu

Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní příklady uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení příkladů provedení vynálezu na uvedené případy. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zjistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, která jsou zde speciálně popsána. I tyto ekvivalenty budou zahrnuty v rozsahu následujících patentových nároků.

Srovnávací příklad I Syntéza směsi (2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)-methanolu a 3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-olu v chinolinu

Do 40 obj. dílů chinolinu se přidá 7 hm. dílů směsi 2-hydroxymethyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dikarboxylové kyseliny a 3-hydroxy-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepine-6,8-dikarboxylové kyseliny zastoupené v molárním poměru 80 : 20. Do tohoto roztoku se pak přidá 0,75 hm. dílů $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Směs se pak zahřeje na 180°C a při této teplotě se míchá 2 hodiny. Po ochlazení na laboratorní teplotu se směs naředí 200 obj. díly diethyletheru a katalyzátor se odfiltruje. Pak se přidáním vody ze směsi vyextrahuje chinolin a z oddělené organické vrstvy se oddestiluje rozpouštědlo. Produkt se pak přechistí pomocí sloupcové chromatografie a obdrží se 2,9 hm. dílů směsi (2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)-methanolu a 3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-olu v poměru 80 : 20. Výsledný produkt má charakter světle hnědého oleje, který dlouhodobým stáním postupně ztmavne na tmavě-hnědý až černý olej. Výtěžek reakce 63 % teorie.

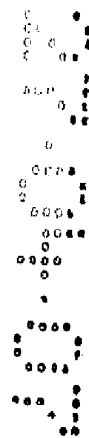
Příklad 1 Syntéza směsi (2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)-methanolu a 3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-olu v triethanolaminu

Do 60 obj. dílů triethanolaminu se přidá 10 hm. dílů směsi 2-hydroxymethyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dikarboxylové kyseliny a 3-hydroxy-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepine-6,8-dikarboxylové kyseliny zastoupené v poměru 80 : 20. Do tohoto roztoku se pak přidá 1,0 hm. díl $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Směs se pak zahřeje na 180°C a při této teplotě se míchá 2 hodiny. Po ochlazení na laboratorní teplotu se směs naředí 135 obj. díly vody a odfiltruje se katalyzátor. Produkt se ze směsi vyextrahuje chloroformem a po vysušení takto obdrženého roztoku produktu se rozpouštědlo oddestiluje a obdrží se 6,55 hm. dílů směsi (2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)-methanolu a 3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-olu v poměru 95 : 5. Výsledný produkt má charakter žlutého oleje, jehož barva se nemění ani dlouhodobým stáním. Výtěžek reakce 99 %.

8

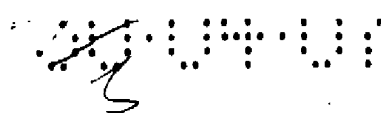
Příklad 2 Syntéza směsi (2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)-methanolu a 3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-olu v diethanolaminu

Do 10 obj. dílů triethanolaminu se přidá 1,25 hm. dílů směsi 2-hydroxymethyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dikarboxylové kyseliny a 3-hydroxy-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepine-6,8-dikarboxylové kyseliny zastoupené v poměru 80 : 20. Do tohoto roztoku se pak přidá 0,1 hm. díl $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Směs se pak zahřeje na 170°C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Po ochlazení na laboratorní teplotu se směs naředí 50 obj. díly vody a odfiltruje se katalyzátor. Produkt se ze směsi vyextrahuje chloroformem a po vysušení takto obdrženého roztoku produktu se rozpouštědlo oddestiluje a obdrží se 0,8 hm. dílů směsi (2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)-methanolu a 3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-olu v poměru 90 : 10. Výsledný produkt má charakter světle žlutého oleje, jehož barva se nemění ani dlouhodobým stáním. Výtěžek reakce 97 %.



Příklad 3 Syntéza směsi (2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)-methanolu a 3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-olu v ethanolaminu

Do 13 obj. dílů ethanolaminu se přidají 2 hm. díly směsi 2-hydroxymethyl-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dikarboxylové kyseliny a 3-hydroxy-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepine-6,8-dikarboxylové kyseliny zastoupené v poměru 80 : 20. Do tohoto roztoku se pak přidá 0,22 hm. dílů $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Směs se pak zahřeje na 180°C a při této teplotě se míchá 2 hodiny. Po ochlazení na laboratorní teplotu se směs naředí 50 obj. díly vody a odfiltruje se katalyzátor. Produkt se ze směsi vyextrahuje chloroformem a po vysušení takto obdrženého roztoku produktu se rozpouštědlo oddestiluje a obdrží se 0,38 hm. dílů směsi (2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)-methanolu a 3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepin-3-olu v poměru 80 : 20. Výsledný produkt má charakter světle žlutého oleje, jehož barva se nemění ani dlouhodobým stáním. Výtěžek reakce byl 29 %.



Příklad 4 Syntéza 2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxinu v triethanolaminu

Do 220 obj. dílů triethanolaminu se přidá 36 hm. dílů 2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dikarboxylové kyseliny. Do tohoto roztoku se pak přidá 3,9 hm. dílů $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Směs se pak opatrně zahřeje na 150 až 180 °C a při této teplotě se míchá 2 hodiny. Po ochlazení na laboratorní teplotu se směs naředí 385 obj. díly vody a odfiltruje se katalyzátor. Produkt se ze směsi vyextrahuje chloroformem a po vysušení takto obdrženého roztoku produktu se rozpouštědlo oddestiluje a obdrží se 18,8 hm. dílů směsi 2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxinu. Výsledný produkt má charakter světle žlutého oleje, jehož barva se nemění ani dlouhodobým stáním. Výtěžek reakce 85 %.

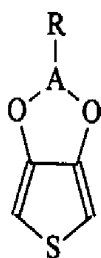
Příklad 5 Syntéza 3,3-dimethyl-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepinu v triethanol-aminu

Do 180 obj. dílů triethanolaminu se přidá 19 hm. dílů 3,3-dimethyl-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepine-6,8-dikarboxylové kyseliny. Do tohoto roztoku se pak přidá 2 hm. dílů $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Směs se pak zahřeje na 170 °C a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Po ochlazení na laboratorní teplotu se směs naředí 600 obj. díly vody a odfiltruje se katalyzátor. Produkt se ze směsi vyextrahuje chloroformem a po vysušení takto obdrženého roztoku produktu se rozpouštědlo oddestiluje a obdrží se 11,3 hm. dílů směsi 3,3-dimethyl-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepinu. Výsledný produkt má charakter světle hnědého oleje, který ochlazením přejde na světle žlutou pevnou látku. Výtěžek reakce 88 %.



PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy 3,4-alkylendioxothiofenů obecného vzorce I

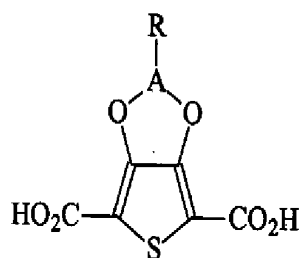


Vzorec I

kde A je $-(CH_2)_n-$, přičemž n je 1 až 3

R je H nebo alkyl C_1 až C_{15} nebo n -hydroxyalkyl C_1 až C_{10}

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se provádí dekarboxylace příslušné 2,5-dikarboxylové kyseliny obecného vzorce II v prostředí alkanolaminu za katalytického působení oxidů těžkých kovů při teplotě 150 až 200 °C,



Vzorec II

kde A je $-(CH_2)_n-$, přičemž n je 1 až 3

R je H nebo alkyl C_1 až C_{15} nebo n -hydroxyalkyl C_1 až C_{10}

a následně se vzniklý produkt extrahuje nepolárním rozpouštědlem ze směsi alkanolaminu a vody, takto obdržený roztok se vysuší, a rozpouštědlo se oddestiluje.

2. Způsob přípravy 3,4-alkylendioxothiofenů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že příslušný alkanolamin je ethanolamin, diethanolamin nebo triethanolamin, nebo jejich směsi.

3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

3. Způsob přípravy 3,4-alkylendioxothiofenů podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u -
j í c í s e t í m, že oxidy použitých těžkých kovů jsou směsí CuO , Cr_2O_3 a BaO
nebo CuO samotný.

3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.