

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 890624 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **890624**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07D333/32

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **09.02.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **09.02.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.08.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.02.1988 DE 3804522

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Wegener, Peter, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Feldhues, Michael, Bad Soden am Taunus, SAKSA, (DE)

3 •Litterer, Heinz, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä tiofeenieetterien valmistamiseksi

Förfarande för framställning av tiofenetrar

Menetelmä tiofeenieetterien valmistamiseksi

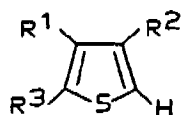
Tämä keksintö koskee yksinkertaistettua menetelmää tiofeenieettereiden valmistamiseksi ja tällä menetelmällä saatuja yhdisteitä.

3-asemassa tai 3,4-asemissa substituentin sisältäviä tiofeeneja voidaan muuttaa sähköä johtaviksi polymeereiksi hapettamalla. Toisin kuin substituoimattomalla tiofeenilla on 3-alkyyli tiofeeneilla polymeroitumisen kan-
 10 nalta suotuisa, alhainen hapetuspotentiaali, ja siitä valmistetut polymeerit ovat melko stabiileja.

Hapetuspotentiaalia alentaa edelleen noin 0,4 V:lla substituointi 3-metoksiryhmällä. 3-metoksitiofeenin valmistus on tunnettu, ja se tehdään sangen hyvällä saannolla
 15 la sattamalla 3-bromitiofeeni reagoimaan natriummetylaatin kanssa. Suurempia ryhmiä sisältäviä tiofeenieettereitä ei kuitenkaan voida valmistaa tällä tavalla, erityisesti silloin, jos käytettävät alkoholit sisältävät vielä aktiivisia atomeja tai aktiivisiä ryhmiä.

Nyt on havaittu, että suurempia sivuryhmiä sisältäviä tiofeenieettereitä voidaan valmistaa helposti saat-
 20 tamalla C₁₋₃-alkyyli tiofeenit reagoimaan OH-ryhmiä sisältävien yhdisteiden kanssa hapon läsnä ollessa.

Tämä keksintö koskee siten menetelmää tiofeenieet-
 25 tereiden valmistamiseksi, joilla on kaava I,

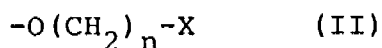


(I),

30 jossa

R¹ on suoraketjuinen tai haaroittunut C₁₋₁₈-alkok-
 syyli ryhmä, C₃₋₁₈-alkenyloksiryhmä, C₃₋₁₂-alkinyloksiryh-
 mä, C₅₋₆-sykloalkoksyyli ryhmä, fenyyli-C₁₋₄-alkoksyyli-
 ryhmä, ryhmä, jolla on kaava II,

35



jossa $n = 2 - 6$ ja x on halogeeniatomi, hydroksyyli- tai karboksyyliesteriryhmä, ryhmä $-\text{SO}_3\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{alkalimetalli}$ tai ryhmä $-\text{N}^+\text{R}_4^5$, jossa $\text{R}^5 = \text{alkyyli}$ ryhmä), nitro-, syaani- tai karboksiamidiryhmä, ryhmä $-\text{OCH}_3$ tai $-\text{OC}_2\text{H}_5$,
 5 ryhmä $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$, jossa $m = 1 - 3$, kvaternaarinen ammoniumryhmä, ryhmä $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^4)_2$, jossa R^4 on H tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmä, tai glykoli-, tioglykoli- tai maitohapon tai näiden happojen esterien muodostama ryhmä,
 R^2 on R^1 tai vetyatomi, C_{1-12} -alkyyli-ryhmä tai aryyli-ryhmä, tai R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä niitä yhdistävien C -atomien kanssa viisi- tai kuusijäsenisen renkaan ja

R^3 on vetyatomi, C_{1-6} -alkyyli-ryhmä tai C_{4-6} -alkoksyyli-ryhmä, joka menetelmä on tunnettu siitä, että 2-,
 15 3-, 2,3-, 2,4- tai 3,4- C_{1-3} -alkoksitiofeenia pidetään yhdessä OH -ryhmän sisältävän yhdisteen kanssa, jolla on kaava III,



jossa R^1 on edellä määriteltä, happaman katalysaattorin,
 20 jonka määrä on 1 - 10 mooli-% alkoksitiofeenin määrästä, läsnä ollessa 50 - 300 min lämpötilassa $70 - 180^\circ\text{C}$ ja erotetaan muodostuva C_{1-3} -alkoholi.

Keksintö koskee lisäksi tiofeenieettereitä, joilla on kaava I,

25



30 jossa

R^1 on suoraketjuinen tai haaroittunut C_{7-18} -alkoksyyli-ryhmä, C_{4-18} -alkenyloksiryhmä, C_{3-12} -alkinyloksiryhmä, C_{5-6} -sykloalkoksiryhmä, fenyyli- C_{1-4} -alkoksiryhmä, ryhmä, jolla on kaava II,

35

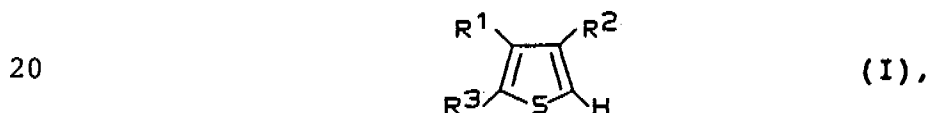


jossa $n = 2 - 6$ ja X on halogeeniatomi, hydroksyyli- tai karboksyyliesteriryhmä, ryhmä $-\text{SO}_3\text{Me}$ ($\text{Me} =$ alkalimetalli tai ryhmä $-\text{N}^+\text{R}_4^5$, jossa $\text{R}^5 = \text{H}$ tai alkyyliryhmä), nitro-, syaani- tai karboksiamidiryhmä, ryhmä $-\text{OCH}_3$ tai
 5 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ tai ryhmä $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$, jossa $m = 1 - 3$, kvaternaarinen ammoniumryhmä, ryhmä $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^4)_2$, jossa $\text{R}^4 = \text{H}$ tai C_{1-4} -alkyyliryhmä, tai glykoli-, tioglykoli- tai maitohapon tai näiden happojen estereiden muodostama ryhmä,

10 R^2 on R^1 tai vetyatomi, C_{1-12} -alkyyliryhmä tai aryyli-ryhmä, tai R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä niitä yhdistävien C-atomien kanssa viisi- tai kuusijäsenisen renkaan ja

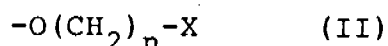
15 R^3 on vetyatomi, C_{1-6} -alkyyliryhmä tai C_{4-6} -alkoksyyliryhmä.

Keksinnön mukaisesti valmistetut tiofeenieetterit ovat yhdisteitä, joilla on kaava I,



jossa

25 R^1 on suoraketjuinen C_{1-18} -alkoksyyliryhmä, edullisesti C_{7-18} -alkoksyyliryhmä, erityisesti C_{10-14} -alkoksyyliryhmä, C_{3-18} -alkenyloksiryhmä, edullisesti C_{4-18} -alkenyloksiryhmä, C_{3-12} -alkinyloksiryhmä, edullisesti C_{3-8} -alkinyloksiryhmä, C_{5-6} -sykloalkyyliryhmä, edullisesti C_6 -sykloalkyyliryhmä, fenyyl- C_{1-4} -alkoksyyliryhmä,
 30 ryhmä, jolla on kaava II,



jossa $n = 2 - 6$ ja X on halogeeniatomi, hydroksyyli- tai karboksyyliesteriryhmä, ryhmä $-\text{SO}_3\text{Me}$ ($\text{Me} =$ alkali-
 35 metalli tai ryhmä $-\text{N}^+\text{R}_4^5$, jossa $\text{R}^5 = \text{H}$ tai alkyyliryhmä), nitro-, syaani- tai karboksiamidiryhmä, ryhmä $-\text{OCH}_3$ tai

-OC₂H₅ tai ryhmä -(OCH₂CH₂)_mOCH₃, jossa m = 1 - 3, kvaternaarinen ammoniumryhmä, ryhmä -P(O)(OR⁴)₂, jossa R⁴ = H tai C₁₋₄-alkyyli-ryhmä, tai glykoli-, tioglykoli- tai maitohapon tai näiden happojen estereiden muodostama ryhmä,

5 R² on R¹ tai vetyatomi, C₁₋₁₂-alkyyli-ryhmä, edullisesti C₁₋₄-alkyyli-ryhmä, tai aryyli-ryhmä, tai R¹ ja R² muodostavat yhdessä niitä yhdistävien C-atomien kanssa viisi- tai kuusijäsenisen renkaan, tai R¹ ja R² muodostavat yhdessä niitä yhdistävien C-atomien kanssa viisi- tai kuusijäsenisen renkaan, R² on edullisesti vetyatomi tai metyyli-ryhmä ja

R³ on vetyatomi, C₁₋₄-alkyyli-ryhmä, edullisesti metyyli-ryhmä, tai C₄₋₆-alkoksyli-ryhmä.

15 Keksinön mukaisessa menetelmässä käytetään 2-, 3-, 2,3-, 2,4- tai 3,4-C₁₋₃-alkoksitiofeenia, esimerkiksi 3-metoksitiofeenia, 3-etoksitiofeenia, 3-propoksitiofeenia, 3-metoksi-4-etyyli-tytiofeenia tai 3-metoksi-4-butyli-tytiofeenia.

20 Edullisesti käytetään metoksitiofeenia.

C₁₋₃-alkoksitiofeenit saatetaan reagoimaan OH-ryhmän sisältävän yhdisteen kanssa, jolla on kaava III



25 jossa R¹ on edellä määritelty ryhmä.

Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat suora- ketjuiset tai haaroittuneet C₂₋₁₈-alkoholit, C₃₋₁₈-olefiinialkoholit, C₃₋₁₂-asetyleenialkoholit, syklopentanolit, sykloheksanolit, fenyylietyyli-alkoholit, bentsyyli-alkoholit, C₂₋₆-ω-halogeenialkoholit, glykoli- happesterit, tioglykoli- happesterit ja maitohappesterit.

Edullisesti käytetään edellä mainittuja alkoholeja.

Reaktio toteutetaan inertissä liuottimessa, esimerkiksi aromaattisessa tai alifaattisessa hiilivedyissä, 35 kuten bentseenissä, tolueenissa, ksyleenissä, klooribentseenissä tai sykloheksaanissa, jolloin liuotin voi muo-

dostaa erotettavan alkoholin kanssa atseotrooppisen seoksen tämän poistamiseksi kiehumisen kautta tai sitä voidaan käyttää ylimäärin reagoivaan, OH-ryhmä sisältävään yhdisteeseen nähden. Reaktio voidaan mahdollisesti toteuttaa myös korotetussa tai alennetussa paineessa. Reaktio tehdään yleensä lämpötilassa 70 - 180°C, edullisesti 100 - 150°C. Vapautuvan alkoholin jatkuva poistaminen on edullista reaktion etenemisen kannalta.

C₁₋₃-alkoksitiofeenia ja sen kanssa reagoimaan saatettavaa OH-ryhmän sisältävää yhdistettä käytetään moolisuhteessa 1:1 - 1:1,5, edullisesti 1:1 - 1:1,3.

Reaktio tehdään katalysaattorin läsnä ollessa. Katalysaattori on happo, erityisesti protonihappo, esimerkiksi H₂SO₄, NaHSO₄, H₃PO₄, polymeerinen sulfonihappo, p-tolueenisulfonihappo tai HBF₄, ja sitä käytetään yleensä katalyyttisiä määriä, 1 - 10 mooli-% alkoksitiofeenin määrästä. Erityisen edulliseksi on osoittautunut järjestelmä, jossa käytetään NaHSO₄:a tai p-tolueenisulfonihappoa liuottimena toimivan tolueenin kanssa.

Reaktio kestää 30 - 300, edullisesti 50 - 200 min. Tässä ajassa erottuu laskettu määrä alkoholia. Happokatalysaattori erotetaan suodattamalla tai neutraloidaan, liuotin erotetaan ja tuote puhdistetaan tislamalla, uudelleenkiteyttämällä tai kromatografisesti.

Esiemrkkejä tällä menetelmällä valmistetuista yhdisteistä ovat:

3-etoksitiofeeni, 3-propoksitiofeeni, 3-butoksitiofeeni, e-pentyloksitiofeeni, 3-heksyloksitiofeeni, 3-heptyloksitiofeeni,
3-oktyloksitiofeeni, 3-nonyloksitiofeeni, 3-dekyloksitiofeeni,
3-tiodekyloksitiofeeni, 3-(n-dodekyl-2-oksi)tiofeeni, 3-n-dodekyl-1-oksitiofeeni, 3-tetradekyloksitiofeeni, 3-pentadekyloksitiofeeni, 3-heksadekyloksitiofeeni,
3-oktadekyloksitiofeeni, 3-eikosyloksitiofeeni,

- 3-dodekyloksitiofeeni, 3-(2'-etyyliheksyloksi)tiofeeni,
 3-(2',4',4'-trimetyylipentyloksi)tiofeeni,
 3-syklopentyloksitiofeeni, 3-sykloheksyloksitiofeeni,
 3-bentsyloksitiofeeni, 3-propargyloksitiofeeni,
 5 3-(2-kloorietyloksi)tiofeeni, 3-(6-klooriheksyloksi)tio-
 feeni,
 3-(metoksietoksi)tiofeeni, 3-(metoksietoksietoksi)tio-
 feeni,
 3,4-dietoksitiofeeni, 3,4-dipropoksitiofeeni, 3,4-dibu-
 10 toksitiofeeni,
 2,4-dipentyloksitiofeeni, 3,4-diheksyloksitiofeeni,
 3,4-dioktyloksitiofeeni, 3,4-dinonyloksitiofeeni,
 3,4-didodekyloksitiofeeni, 3-metoksi-4-pentyloksitiofeeni,
 3-metoksi-4-heksyloksitiofeeni, 3-metoksi-4-nonyloksitio-
 15 feeni,
 3-metoksi-4-dodekyloksitiofeeni, 3-metyyli-4-propargy-
 loksitiofeeni, 3-etoksi-4-pentyloksitiofeeni, 3-etoksi-
 4-heksyloksitiofeeni, 3-butoksi-4-dodekyloksitiofeeni,
 3-(2'-etyyliheksyloksi)-4-metoksitiofeeni, 3-metoksi-4-
 20 metyyilitiofeeni, 3-etoksi-4-metyylitiofeeni, 3-metoksi-
 etoksi-4-metyylitiofeeni, 3-propargyloksi-4-metyylitio-
 feeni, 3-butoksi-4-metyylitiofeeni, 3-butyli-4-metoksi-
 tiofeeni, 3-dodekyli-4-metoksitiofeeni, 3-dodekyli-4-
 butoksitiofeeni, 3-butyli-4-butoksitiofeeni, 3,3'-di-
 25 heksyloksi-2,2-ditiofeeni, 4,4'-didodekyloksi-2,2'-di-
 tiofeeni, 3-dodekyloksi-4-metoksi-2,2'-ditiofeeni, gly-
 koli- ja metyyliglykoli-3,4-dioksitiofeenieetteri, 2-
 butoksi-3-metoksitiofeeni,
 2-heksyloksi-4-metoksitiofeeni, 2-butoksi-3-metyylitio-
 30 feeni ja
 2-heksyloksi-4-metyylitiofeeni.

Edullisia valmistettavia yhdisteitä ovat 3-heksy-
 loksitiofeeni, 3-heptyloksitiofeeni, 3-oktyloksitiofeeni,
 3-nonyloksitiofeeni, 3-dekyloksitiofeeni, 3-undekyloksi-
 35 tiofeeni, 3-dodekyloksitiofeeni, 3-tetradekyloksitiofee-
 ni, 3-pentadekyloksitiofeeni, 3-heksadekyloksitiofeeni,

3-oktadekyloksitiofeeni, 3-eikosyloksitiofeeni, 3-dokosyloksitiofeeni, 3-(2'-etyyliheksyloksi)tiofeeni, 3-(2', 4', 4'-trimetyylipentyloksi)tiofeeni, 3,4-diheksyloksitiofeeni, 3,4-dioktyloksitiofeeni, 3,4-dinonyloksitiofeeni, 5 3,4-didodekyloksitiofeeni, 3-metoksi-4-pentyloksitiofeeni, 3-heksyloksi-4-metoksitiofeeni, 3-metoksi-4-nonyloksitiofeeni, 3-dodekyloksi-4-metoksitiofeeni, 3-dokosyloksi-4-metoksitiofeeni, 3-etoksi-4-pentyloksitiofeeni, 3-etoksi-4-heksyloksitiofeeni, 3-butoksi-4-dodekyloksitiofeeni ja 10 3-(2'-etyyliheksyloksi)-4-metyylitiofeeni.

Siten saatuja tiofeenieettereitä voidaan polyme-roida hapettamalla, esimerkiksi sähkökemiallisesti. 2-15 asemassa substituentin sisältäviä tiofeeneja voidaan käyttää ketjun katkaisijoina molekyylimassan säätelämiseksi.

15 Polymeereille on seostetussa tilassa ominaista hyvä johtokyky ja liukenevuus. Tällä menetelmällä on mahdollista valmistaa joukko monomeerisia tiofeenieettereitä helposti saatavasta lähtöaineesta, ja niistä valmistettujen polymeerien ominaisuuksia voidaan vaihdella laajoissa rajoissa kulloisenkin sivuketjun mukaan. 20

Polymeerejä voidaan käyttää antistaattisina aineina muoveissa, jolloin on saatavissa aikaan tämän polymeerin liuos kyseisessä muovissa valitsemalla tiofeenimonomeerin tai -polymeerin sivuketju sopivasti tai voidaan valita 25 sopiva tiofeenipolymeeri muovin mukaisesti.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksinnön mukaista reaktiota.

Esimerkki 1

3-N-heksyloksitiofeeni
30 20 cm³ (0,2 moolia) 3-metoksitiofeenia ja 50 cm³ n-heksan-1-olia liuotettiin tolueeniin (30 cm³) ja lisättiin 1 g (0,01 moolia) NaHSO₄:a. Seos kuumennettiin sekoittaen lämpötilaan 125°C ja tislattiin pois Vigreux-kolonnin kautta noin 10 cm³ metanolin ja tolueenin seosta 35 lämpötilan ollessa kolonnin huipulla 63 - 64°C, mikä kesti noin 3 tuntia. Sitten seos pestiin neutraaliksi kolme

kertaa 50 cm³:llä kylläistä NaHCO₃-liuosta, kuivattiin MgSO₄:lla ja fraktioitiin alipaineessa. Kun tolueeni oli tislattu pois heksanoliylimäärän kanssa, tislautui lämpötilassa 70°C ja 0,13 mbarin paineessa 34 g 3-n-heksyloksitiofeenia, joka määrä vastaa 95 %:a teoreettisesta saannosta. Puhtausaste on kaasukromatografisesti määritettyinä 97 %. ¹H-NMR- ja massaspektrit vahvistavat rakenteen.

Esimerkki 2

3-N-nonyloksitiofeeni

10 25 cm³ (0,25 mooli-%) 3-metoksitiofeenia, 50 cm³ (0,28 moolia) n-nonan-1-olia ja 30 cm³ tolueenia kuumennetaan p-tolueenisulfonihapon (1 g) kanssa lämpötilaan 120°C ja tislataan 3 tunnin aikana pois 9,5 cm³ metanolin ja tolueenin seosta. Tuote käsiteltiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Fraktioimalla 30 cm:n pituisen Vigreux-kolonnin läpi saatiin paineessa 0,26 mbar 42 g 3-n-nonyloksitiofeenia, jonka kiehumispiste oli 102 - 105°C ja jonka määrä vastaa 74 %:a teoreettisesta saannosta. ¹H-NMR- ja massaspektrit vahvistavat rakenteen.

20 Esimerkki 3

3-dodekyloksi-4-metyyllitiofeeni

40 g 3-bromi-4-metyyllitiofeenia ja 120 g dodekan-1-olia liuotettiin tolueeniin (120 cm³) ja kuumennettiin seos NaHSO₄:n (2 g) läsnä ollessa kiehuvaaksi palautusjäähdyttäjän alla. 3 tunnin aikana erottui 19 ml tolueenin ja metanolin seosta. Liuos pestiin neutraaliksi vedellä, kuivattiin MgSO₄:lla ja fraktioitiin sen jälkeen. Lämpötilassa 141 - 143°C ja paineessa 0,013 mbar tislautui 55,6 g 3-dodekyloksi-4-metyyllitiofeenia. Aine karakterisoi-
30 soitiin ajamalla massa- ja ¹H-NMR-spektrit.

Esimerkki 4

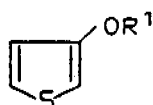
3-metoksietoksi-4-metyyllitiofeeni

40 g 3-metoksi-4-etyyllitiofeenia ja 60 cm³ etyleeniglykolimonometyyllieetteriä liuotettiin tolueeniin
35 (50 cm³). Lisättiin 2 g NaHSO₄:a ja refluksoitiin 3 tuntia poistaen 18 cm³ metanolin ja tolueenin seosta.

Tuote käsiteltiin esimerkin 3 mukaisesti. Fraktio-
tislamalla saatiin 29 g 3-metoksietoksi-4-metyylitiofee-
nia, kp. 62 - 65°C/0,2 mbar, puhtausaste 95 %, saanto 54 %
teoreettisesta. Tuote karakterisoitiin ajamalla massa-
ja ^1H -NMR-spektrit.

Esimerkit 5 - 13

Edeltävien esimerkkien mukaisella tavalla valmis-
tettiin seuraavassa taulukossa esitetyt aineet, joilla on
yleinen kaava,



3-metoksitiofeenista käyttäen katalysaattorina NaHSO_4 :a;
taulukossa annetaan kiehumispisteet ja saannot, karakteri-
sointi tehtiin ^1H -NMR- ja massaspektrometrisesti.

Esimerk-

ki	R^1	Kp. ($^{\circ}\text{C}/\text{mbar}$)	Saanto
5	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	140°C/0,26	75 %
6	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$	Kromatogr. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$	
7	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	78°C/16	37 %
8	$-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	88°C/16	65 %
9	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{CH}_3$	88°C/0,13	50 %
10	-Cyclohexyl	66°C/0,06	38 %
11	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	65-68°C/0,13	30 %
12	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	53°C/0,13	46 %
13	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	99°C/0,26	62 %

Esimerkki 14

2-heksyloksitiofeeni

15 cm^3 2-metoksitiofeenia liuotettiin n-heksanoliin
(40 cm^3) ja tolueeniin (30 cm^3), lisättiin 1 g NaHSO_4 :a
ja refluksoitiin muutamia tunteja. Kun 6 cm^3 metanolin
ja tolueeninatseotrooppista seosta oli tislattu pois, pes-
tiin jäännös soodaliuoksella, kuivattiin ja fraktioitiin.
Tislattiin eroon 18 g 2-heksyloksitiofeenia, jonka kiehu-
mispiste oli 66°C/0,26 mbar. Puhtausaste 96 %. Saanto 65 %
teoreettisesta.

Esimerkki 153-heksyloksi-4-butyylitiofeeni

10 g 3-metoksi-4-butyylitiofeenia, joka oli valmistettu 3-bromi-4-butyylitiofeenista reaktiolla natriummetylaatin kanssa metanolissa CuO:n toimiessa katalysaattorina, (kp $54^{\circ}\text{C}/0,26$ mbar) liuotettiin esimerkin 14 mukaisesti n-heksan-1-oliin (50 cm^3) ja tolueeniin (30 ml) ja lisättiin 1 g MeHSO_4 :a. Kun oli tislattu pois 6 cm^3 atseotrooppista seosta, tuote käsiteltiin esimerkin 14 mukaisesti. Saanto 8,5 g 3-heksyloksi-4-butyylitiofeenia, kp. $112 - 116^{\circ}\text{C}/0,26$ mbar, 60 % teoreettisesta.

Esimerkki 163-metoksi-4-heksyloksitiofeeni

10 g 3,4-dimetoksitiofeenia liuotettiin n-heksan-1-oliin (10 cm^3) ja tolueeniin (30 cm^3), lisättiin 0,5 g NaHSO_4 :a ja kuumennettiin kiehuvaaksi palautusjäähdyttäjän alla. Tislattiin pois 6 cm^3 atseotrooppista seosta ja käsiteltiin tuote sitten esimerkin 14 mukaisesti. Fraktioimalla saatiin 3,7 g 3-metoksi-4-heksyloksitiofeenia, kp. $80 - 85^{\circ}\text{C}/0,1$ mbar. Tislausjäänöksestä saatiin kromatografisesti (SiO_2 , eluenttina CH_2Cl_2) 4 g diheksyloksitiofeenia.

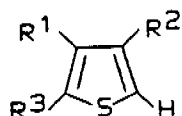
Esimerkki 176-klooriheksyloksitiofeeni

25 Seokseen, joka sisälsi 20 cm^3 3-metoksitiofeenia ja 30 cm^3 tolueenia, lisättiin 26 cm^3 6-kloori-1-heksanolia ja 1 g p-tolueenisulfonihappoa ja kuumennettiin palautusjäähdyttäjän alla. Tislattiin pois $9,2\text{ cm}^3$ tolueenin ja metanolin atseotrooppista seosta. Kun seos oli neutraloitu soodaliuoksella, saatiin fraktioimalla 14 g 6-klooriheksyloksitiofeenia, kp. $87^{\circ}\text{C}/0,01$ mbar, puhtausaste 98 %.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä tiofeenieettereiden valmistamiseksi, joilla on kaava I,

5

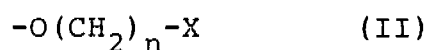


(I),

10 jossa

R^1 on suoraketjuinen tai haaroittunut C_{1-18} -alkoksyyliryhmä, C_{3-18} -alkenyloksiryhmä, C_{3-12} -alkinyloksiryhmä, C_{5-6} -sykloalkoksyyliryhmä, fenyyli- C_{1-4} -alkoksyyliryhmä, ryhmä, jolla on kaava II,

15



jossa $n = 2 - 6$ ja X on halogeeniatomi, hydroksyyli- tai karboksyyliesteriryhmä, ryhmä $-SO_3Me$ ($Me =$ alkalimetalli tai ryhmä $-N^+R_4^5$, jossa $R^5 = H$ tai alkyyliryhmä), nitro-, syaani- tai karboksiamidiryhmä, ryhmä $-OCH_3$ tai $-OC_2H_5$ tai ryhmä $-(OCH_2CH_2)_mOCH_3$, jossa $m = 1 - 3$, kvaternaarinen ammoniumryhmä, ryhmä $P(O)(OR^4)_2$, jossa $R^4 = H$ tai C_{1-4} -alkyyli- tai glykoli- tai tioglykoli- tai maitohapon tai näiden happojen estereiden muodostama ryhmä,

25

R^2 on R^1 tai vetyatomi, C_{1-12} -alkyyli- tai aryyli- tai R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä niitä sitovien C-atomien kanssa viisi- tai kuusijäsenisen renkaan ja

30

R^3 on vetyatomi, C_{1-6} -alkyyli- tai C_{4-6} -alkoksyyliryhmä, t u n n e t t u siitä, että 2-, 3-, 2,3-, 2,4- tai 3,4- C_{1-3} -alkyyli- tai tiofeenia pidetään yhdessä OH-ryhmän sisältävän yhdisteen kanssa, jolla on kaava III,



35

jossa R^1 on edellä määriteltä ryhmä, happokatalysointin, jonka määrä on 1 - 10 mooli-% alkoksitiofeenin määrästä, läsnä ollessa 50 - 300 min lämpötilassa 70 - 180°C ja erotetaan muodostuva C_{1-3} -alkoholi.

5 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että happokatalysaattori on protonihappo.

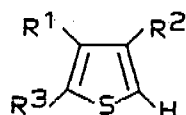
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että happokatalysaattori on
10 $NaHSO_4$ tai p-tolueenisulfonihappo.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että muodostuva C_{1-3} -alkoholi erotetaan atseotrooppisella tislauksella.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
15 tunnettu siitä, että reaktio tehdään käyttäen tolueenia liuottimena.

6. Tiofeenieetteri, tunnettu siitä, että sillä on kaava I,

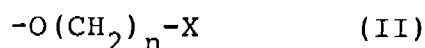
20



(I),

jossa

25 R^1 on suoraketjuinen tai haaroittunut C_{7-18} -alkoksyyliryhmä, C_{4-18} -alkenyloksiryhmä, C_{3-12} -alkinyloksiryhmä, C_{5-6} -sykloalkoksyyliryhmä, fenyyl- C_{1-4} -alkoksyyliryhmä, ryhmä, jolla on kaava II,



30 jossa $n = 2 - 6$ ja X on halogeeniatomi, hydroksyyli- tai karboksyyliesteriryhmä, ryhmä $-SO_3Me$ (Me = alkali-metalli tai ryhmä $-N^+R_4^5$, jossa $R^5 = H$ tai alkyyliryhmä), nitro-, syaani- tai karboksiamidiryhmä, ryhmä $-OCH_3$ tai $-OC_2H_5$, ryhmä $-(OCH_2CH_2)_mOCH_3$, jossa $m = 1 - 3$, kvater-
35 naarinen ammoniumryhmä, ryhmä $-P(O)(OR^4)_2$, jossa $R^4 = H$ tai C_{1-4} -alkyyli- tai glykoli-, tioglykoli- tai

maitohapon tai näiden happojen estereiden muodostama ryhmä,

5 R^2 on R^1 tai vetyatomi, C_{1-12} -alkyyli-ryhmä tai aryyli-ryhmä tai R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä niitä yhdistävien C-atomien kanssa viisi- tai kuusijäsenisen renkaan, ja

R^3 on vetyatomi, C_{1-6} -alkyyli-ryhmä tai C_{4-6} -alkoksyyliryhmä.