

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238396**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425231**

(51) Int. Cl.
C07D 333/10 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **16.04.2018**

(54) **Nowe ciekłokrystaliczne estry 3,4,5-tri(n-alkilo-1-yloksy)benzoesanu tiofeno-3-ylu
i sposób ich otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.10.2019 BUP 22/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
16.08.2021 WUP 20/21

(73) Uprawniony z patentu:

**WOJSKOWY INSTYTUT TECHNIKI
INŻYNIERYJNEJ IM. PROFESORA
JÓZEFA KOSACKIEGO, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF ARTUR BOGDANOWICZ,
Wrocław, PL
AGNIESZKA IWAN, Wrocław, PL**

PL 238396 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe ciekłokrystaliczne estry 3,4,5-tri(n-alkilo-1-yloksy)benzoesanu tiofeno-3-yłu znajdujące zastosowanie przy produkcji baterii litowo-jonowych, oraz sposób ich otrzymywania.

Znany jest sposób wytwarzania estrów z ugrupowaniem tiofen-3-yłowym przy użyciu 3-hydroksytiofenu [G. A. Hunter, H. McNab. Simple 3-Hydroxythiophenes [Thiophen-3(2H)-ones], J Chem. Soc. Chem. Commun., 1990, p. 375], w którym otrzymano ester metodą acetylowania w reakcji z chlorkiem acetylu przy zastosowaniu jako katalizatora trójetyleloaminy. Otrzymany ester znacząco różni się budową chemiczną od rozwiązania zaproponowanego w naszym zgłoszeniu patentowym i posiada tylko grupę alkilową -CH₃ bezpośrednio przy grupie karbonylowej.

Znany jest z publikacji T. Naka, N. Nishizono, N. Minakawa, A. Matsuda, Nucleosides and Nucleotides. 189. Investigation of the stereoselective coupling of thymine with meso-thiolane-3,4-diol-1-oxide derivatives via the Pummerer reaction. Tetrahedron Letters, 40 (34) 1999, p. 6297, sposób otrzymywania aromatycznych estrów z ugrupowaniem tiofen-3-yłowym będących produktem ubocznym w reakcji Pummerer'a przy zastosowaniu tyminy.

W literaturze patentowej, dostępnej twórcom, syntezy estrów z ugrupowaniem tiofen-3-yłowym nie są znane.

Istotą wynalazku są nowe ciekłokrystaliczne estry 3,4,5-tri(n-alkilo-1-yloksy)benzoesanu tiofeno-3-yłu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16.

Nowe estry 3,4,5-tri(n-alkilo-1-yloksy)benzoesanu tiofeno-3-yłu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16, otrzymuje się sposobem według wynalazku, który polega na tym, że w atmosferze inertnego gazu, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związek o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16 i katalizator przeniesienia międzyfazowego, korzystnie czwartorzędowej soli amonowej fluorowców, do 3-chlorotiofenu rozpuszczonego w rozpuszczalniku aprotycznym, korzystnie suchym i prowadzi się reakcję w przedziale temperatur (55 ÷ 65)°C w okresie od 4 dni do 12 dni, następnie otrzymaną mieszaninę wlewa się do wody z lodem, w stosunku objętościowym od 5:1 do 1:2, a otrzymany surowy produkt oczyszcza się wykorzystując protyczny i polarny rozpuszczalnik, korzystnie woda lub metanol.

Korzystnym skutkiem zastosowania sposobu według wynalazku jest krótki czas oraz niskie temperatury prowadzenia reakcji. Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymywanie estru jako produktu głównego reakcji o wysokiej wydajności (powyżej 50%).

Przedmiot wynalazku wyjaśnia przykład opracowania sposobu otrzymywania ciekłokrystalicznych estrów 3,4,5-tri(n-alkilo-1-yloksy)benzoesanu tiofeno-3-yłu o wzorze 1.

Przykład 1

W atmosferze argonu dodano soli potasowej aromatycznego kwasu karboksylowego o wzorze 2 z ugrupowaniem alifatycznym C₈H₁₇ w ilości 0,0012 mola i bromianu tetrabutylamonowego w ilości 0,0012 mola do 3-chlorotiofenu w ilości 0,001 mola rozpuszczonego w 6 cm³ bezwodnego tetrahydrofuranu. Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C przez 8 dni. Następnie otrzymaną mieszaninę wlewo do mieszaniny lodu z wodą, w stosunku objętościowym 1:2, w ilości 100 cm³. Powstały osad odfiltrowano i wysuszono, a następnie oczyszczono w aparacie Soxhleta stosując wodę jako rozpuszczalnik.

Przykład 2

W atmosferze argonu dodano soli potasowej aromatycznego kwasu karboksylowego o wzorze 2 z ugrupowaniem alifatycznym C₁₂H₂₅ w ilości 0,0012 mola i bromianu tetrabutylamonowego w ilości 0,0012 mola do 3-chlorotiofenu w ilości 0,001 mola rozpuszczonego w 6 cm³ bezwodnego tetrahydrofuranu. Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C przez 8 dni. Następnie otrzymaną mieszaninę wlewo do mieszaniny lodu z wodą, w stosunku objętościowym 1:2, w ilości 100 cm³. Powstały osad odfiltrowano i wysuszono, a następnie oczyszczono w aparacie Soxhleta stosując wodę jako rozpuszczalnik.

Przykład 3

W atmosferze argonu dodano soli potasowej aromatycznego kwasu karboksylowego o wzorze 2 z ugrupowaniem alifatycznym C₁₆H₃₃ w ilości 0,0012 mola i bromianu tetrabutylamonowego w ilości 0,0012 mola do 3-chlorotiofenu w ilości 0,001 mola rozpuszczonego w 6 cm³ bezwodnego tetrahydrofuranu. Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C przez 8 dni. Następnie otrzymaną mieszaninę wlewo do mieszaniny lodu z wodą, w stosunku objętościowym 1:2, w ilości 100 cm³. Powstały osad odfiltrowano i wysuszono, a następnie oczyszczono w aparacie Soxhleta stosując wodę jako rozpuszczalnik.

Dane fizykochemiczne dla otrzymanych związków 3,4,5-tri(n-alkilo-1-yloksy)benzoesanu tiofeno-3-ylu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu 8, 12 i 16 przedstawione są w tabeli 1.

Przykładowe sygnały ^1H NMR dla związków 3,4,5-tri(n-alkilo-1-yloksy)benzoesanu tiofeno-3-ylu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu 8, 12 i 16 zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 1

Oznaczenie	Grupa tiofenowa	R	Wydajność [%]	Temp. topnienia [°C], wzór sumaryczny (m. cz.)	FT-IR [cm^{-1}] (C=O)ester
Wzór 1	tiofeno-3-yl	C_8H_{17}	60	45-49 $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_5\text{S}$ (588,88)	1678
Wzór 1	tiofeno-3-yl	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	62	47-50 $\text{C}_{47}\text{H}_{80}\text{O}_5\text{S}$ (757,20)	1677
Wzór 1	tiofeno-3-yl	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	63	48-53 $\text{C}_{59}\text{H}_{104}\text{O}_5\text{S}$ (925,51)	1677

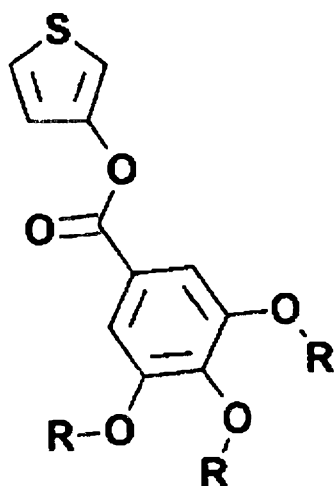
Tabela 2

Oznaczenie	Grupa tiofenowa	R	Sygnały ^1H NMR [δ , ppm]
Wzór 1	tiofeno-3-yl	C_8H_{17}	7,4 (2 H, aromatyczne), 7,2 i 6,9 (3 H, tiofenowe, 3,6 (Ph-O-CH ₂ - łańcuch alifatyczny), 1,8 (6 H, Ph-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -), 1,2 (54 H, -CH ₂ - alifatyczne), 0,9 (9 H, CH ₃ alifatyczne)
Wzór 1	tiofeno-3-yl	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	7,4 (2 H, aromatyczne), 7,2 i 6,9 (3 H, tiofenowe, 3,6 (Ph-O-CH ₂ - łańcuch alifatyczny), 1,8 (6 H, Ph-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -), 1,2 (54 H, -CH ₂ - alifatyczne), 0,9 (9 H, CH ₃ alifatyczne)
Wzór 1	tiofeno-3-yl	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	7,4 (2 H, aromatyczne), 7,2 i 6,9 (3 H, tiofenowe, 3,6 (Ph-O-CH ₂ - łańcuch alifatyczny), 1,8 (6 H, Ph-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -), 1,2 (54 H, -CH ₂ - alifatyczne), 0,9 (9 H, CH ₃ alifatyczne)

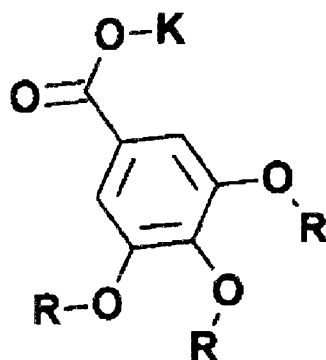
Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe ciekłokrystaliczne estry 3,4,5-tri(n-alkilo-1-yloksy)benzoesu tiofeno-3-yłu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16.
2. Sposób otrzymywania nowych ciekłokrystalicznych estrów 3,4,5-tri(n-alkilo-1-yloksy)benzoesu tiofeno-3-yłu o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16, **zamienny tym**, że w atmosferze inertnego gazu, korzystnie azotu lub argonu, dodaje się związek o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza grupę alkilową o liczbie węgli w łańcuchu od 8 do 16 i katalizator przeniesienia międzyfazowego, korzystnie czwartorzędowej soli amonowej fluorowców, do 3-chlorotiofenu rozpuszczonego w rozpuszczalniku aprotycznym, korzystnie suchym i prowadzi się reakcję w przedziale temperatur $(55 \div 65)^{\circ}\text{C}$ w okresie od 4 dni do 12 dni, następnie otrzymaną mieszaninę wlewa się do wody z lodem, w stosunku objętościowym od 5:1 do 1:2, a otrzymany surowy produkt oczyszcza się wykorzystując protyczny i polarny rozpuszczalnik, korzystnie woda lub metanol.

Rysunki



Wzór 1



Wzór 2