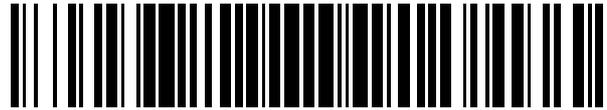


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 601**

51 Int. Cl.:

C07D 333/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2009 E 09156562 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2108647**

54 Título: **Procedimiento para la bromación de alquiltiofenos**

30 Prioridad:

11.04.2008 DE 102008018485

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.04.2013

73 Titular/es:

**SALTIGO GMBH (100.0%)
KATZBERGSTRASSE 1
40764 LANGENFELD, DE**

72 Inventor/es:

**STEINHAUS, ANTJE;
MARTIN, ANDREAS y
BRODA, WITOLD**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 399 601 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la bromación de alquiltiofenos

Es objeto de la invención un procedimiento para la bromación de alquiltiofenos. Por bromación se entiende a este respecto tanto la dibromación o monobromación.

5 Los alquiltiofenos, particularmente 3-hexiltiofeno, se usan para la preparación de polímeros orgánicos semiconductores que se usan en componentes electrónicos tales como por ejemplo semiconductores o células solares. Un precursor para la preparación de estos polialquiltiofenos son, a este respecto, los correspondientes derivados monobromados o dibromados.

10 La bromación de alquiltiofenos (en la mayoría de los casos la doble bromación de 3-hexiltiofeno) se realiza según la norma actual con ayuda de bromo elemental o usando N-bromosuccinimida (NBS).

15 En 1988 publicaron Brandsma *et al.* (Synlett. 1988, 890) la monobromación de tiofeno no sustituido con exceso de HBr y con cantidades estequiométricas de peróxido de hidrógeno. Como disolvente se usó para esta reacción dietiléter, para el procesamiento pentano. La dibromación de tiofeno se describe en el mismo artículo y se realiza con ayuda de HBr/Br₂ (igualmente en dietiléter). Burrell *et al.* (J. Org. Chem. 2003, 8974) describen la bromación de 3-formiltiofeno con HBr/peróxido de hidrógeno.

El documento CN101045723 da a conocer un procedimiento para la bromación de 3-metiltiofeno con ácido bromhídrico y peróxido de hidrógeno. Como disolvente se usa éter, lo que hace necesaria tras finalizar la reacción una extracción con pentano y destilación posterior para la eliminación del pentano.

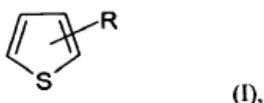
20 Higuchi Hiroyuki *et al.* /Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 68, n.º 8, 1995, pág. 2363-2377) describen un procedimiento para la bromación de 3-hexiltiofeno con N-bromosuccinimida en ácido acético.

En el momento de la invención existía por tanto todavía la necesidad de un procedimiento para la bromación de alquiltiofenos, que evitara el uso de bromo tóxico o reactivos de bromación caros. Además se necesita mejorar también el rendimiento de espacio-tiempo de esta reacción.

25 Por tanto, el objetivo de la presente invención era encontrar un procedimiento para la bromación de alquiltiofenos, que evitara el uso de bromo elemental (Br₂) o reactivos de bromación caros tal como N-bromosuccinimida.

Según la invención se encontró ahora que la bromación de alquiltiofenos puede realizarse también mediante el uso de cantidades estequiométricas de ácido bromhídrico y peróxido de hidrógeno, sin que a este respecto deba añadirse un disolvente.

30 Por tanto es objetivo de la invención un procedimiento para la monobromación o dibromación de alquiltiofeno, en el que un alquiltiofeno de fórmula general (I)



en la que

R representa un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 12 átomos de C,

35 se pone en contacto con cantidades de HBr y H₂O₂ que se requieren para la preparación del producto monobromado o dibromado, caracterizado porque el HBr es una solución acuosa de HBr con un contenido del 10 % al 62 % en peso de ácido bromhídrico, el H₂O₂ es una solución acuosa de H₂O₂ con un contenido del 25 % al 35 % en peso de peróxido de hidrógeno y el procedimiento se realiza sin la adición de un disolvente.

40 La bromación del alquiltiofeno se realiza, a este respecto, como monobromación o dibromación. Preferentemente se realiza la bromación como dibromación, es decir que se broman 2 átomos de carbono de la estructura principal de tiofeno. Se controla el grado de la bromación, a este respecto, mediante el correspondiente uso estequiométrico de HBr y H₂O₂. Por una cantidad estequiométrica se entiende, a este respecto, la cantidad de HBr y H₂O₂ que se requiere para la preparación del producto monobromado o dibromado.

45 Habitualmente se usa el HBr, a este respecto, como solución acuosa de HBr con un contenido del 10 % al 62 % en peso de ácido bromhídrico, preferentemente del 30 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente el 48 % en peso de ácido bromhídrico. Como H₂O₂ se usa una solución acuosa de H₂O₂ con un contenido del 25 % al 35 % en peso de peróxido de hidrógeno, preferentemente del 30-35 % en peso de peróxido de hidrógeno.

El tiempo de reacción en el que se pone en contacto el alquiltiofeno con HBr y H₂O₂ se encuentra habitualmente

entre 1 y 36 horas, preferentemente entre 5 y 10 horas.

La temperatura de reacción se encuentra habitualmente en el intervalo entre -10 °C y +80 °C, preferentemente entre -5 °C y +50 °C, de manera especialmente preferente a 45 °C.

El procedimiento según la invención se realiza sin la adición de otro disolvente.

- 5 Con el procedimiento según la invención pueden bromarse todos los isómeros de posición del alquiltiofeno. Preferentemente se usa, sin embargo, 3-alquiltiofeno con 1 a 12 átomos de C en la cadena alquílica en el procedimiento según la invención. De manera especialmente preferente se usa el 3-hexiltiofeno en el procedimiento según la invención para la bromación, preparándose preferentemente el producto monobromado o dibromado.

Los siguientes ejemplos explicarán adicionalmente la invención, sin embargo sin que éstos limiten su alcance.

10 Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

- 15 Se dispusieron 75 g de 3-hexiltiofeno en 375 ml de THF. A TA se añaden 167 g de NBS en porciones en el intervalo de 4 h. Tras agitar posteriormente durante 17 horas se dosificaron posteriormente 16 g de NBS y 25 ml de THF y se agitaron posteriormente durante otras 17 h. Se filtró y se eliminó por destilación el disolvente. El producto bruto (2,5-dibromo-3-hexiltiofeno) tenía una pureza del 91,7 %, el rendimiento del producto bruto ascendía al 83 %.

Ejemplo 2 (según la invención)

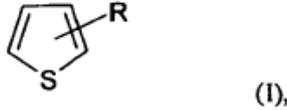
- 20 Se dispusieron 338 g de 3-hexiltiofeno con 1070 g de ácido bromhídrico al 48 %. Se enfrió hasta -5 °C y se mezcló durante un espacio de tiempo de 7 h con 400 g de peróxido de hidrógeno al 34 %. En el intervalo de 16 h se calentó hasta 20 °C. Se separaron las fases. El producto bruto (2,5-dibromo-3-hexiltiofeno) tenía una pureza del 96,9 %, el rendimiento del producto bruto ascendía al 97 %.

Ejemplo 3 (según la invención)

- 25 Se dispusieron 343 g de hexiltiofeno con 674 g de ácido bromhídrico al 48 %. Se calienta hasta 37 °C y se mezcla durante un espacio de tiempo de 7 h con 454 g de peróxido de hidrógeno al 30 %. Se agitó durante la noche a 45 °C. Entonces se añadieron 21 g de solución de bisulfito de sodio al 40 % y se separaron las fases. El producto bruto tenía una pureza del 90,7 %, el rendimiento del producto bruto (2,5-dibromo-3-hexiltiofeno) ascendía al 88 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la monobromación o dibromación de alquiltiofeno, en el que un alquiltiofeno de fórmula general (I)



- 5 en la que
 R representa un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 12 átomos de C,
 se pone en contacto con cantidades de HBr y H₂O₂ que se requieren para la preparación del producto monobromado
 o dibromado, **caracterizado porque** el HBr es una solución acuosa de HBr con un contenido del 10 % al 62 % en
 10 peso de ácido bromhídrico, el H₂O₂ es una solución acuosa de H₂O₂ con un contenido del 25 % al 35 % en peso de
 peróxido de hidrógeno y el procedimiento se realiza sin la adición de un disolvente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el alquiltiofeno de fórmula general (I) se pone en
 contacto con el HBr y el H₂O₂ a una temperatura en el intervalo de -10 °C a +80 °C.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** el alquiltiofeno de fórmula general
 (I) es un 3-alquiltiofeno.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el alquiltiofeno es 3-hexiltiofeno y
 el producto es 2-bromo-3-hexiltiofeno o 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno.