

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 441936 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441936**(22) Data zgłoszenia: **2022.08.04**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.02.05 BUP 06/2024**

(51) MKP:

C07C 13/32 (2006.01)**C07C 57/50** (2006.01)**C07C 51/347** (2006.01)**C07C 51/64** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y):

ARTUR KASPRZAK, Ożarów Mazowiecki, PL

(74) Pełnomocnik:

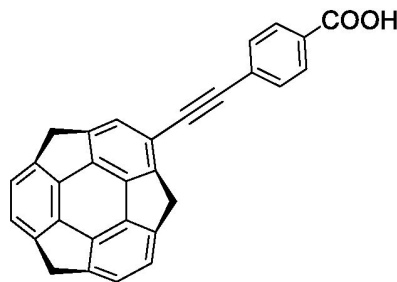
rzec. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Kwas 4-(sumaneniloetynylo)benzoesowy i sposób jego otrzymywania

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest kwas 4-(sumaneniloetynylo)benzoesowy o wzorze 1. Kolejnym przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania kwasu 4-(sumaneniloetynylo)benzoesowego o wzorze 1 charakteryzujący się tym, że przygotowuje się mieszaninę halogenosumanenu, katalizatora palladowego(II), jodku miedzi(I) w trietyloaminie, następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze od 35°C do 60°C przez 15 - 30 minut w atmosferze gazu obojętnego, po czym dodaje się roztwór kwasu 4-etynylobenzoesowego w mieszaninie tetrahydrofuranu i trietyloaminy lub *N,N*-dimetyloformamidu i trietyloaminy, następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przez 12 - 24 godziny w temperaturze od 35°C do 60°C w atmosferze gazu obojętnego, po czym do mieszaniny dodaje się roztwór kwasu solnego, a uzyskany osad wydziela się z mieszaniny reakcyjnej na drodze ekstrakcji, a czysty produkt wyodrębnia się na drodze chromatografii kolumnowej.

**wzór 1**

Kwas 4-(sumanenyloetynylo)benzoesowy i sposób jego otrzymywania

Przedmiotem wynalazku jest kwas 4-(sumanenyloetynylo)benzoesowy i sposób jego otrzymywania.

Sumanen został pierwszy raz otrzymany w roku 2003 przez Sakurai'a i współpracowników (Sakurai, H.; Daiko, T.; Hirao, T. *Science* 2003, 301 (5641), 1878–1878). Od tej pory opracowano metody modyfikacji sumanenu w celu nadania mu nowych właściwości w kierunku potencjalnych zastosowań (Amaya, T.; Hirao, T. *Chem. Commun.* 2011, 47 (38), 10524; Saito, M.; Shinokubo, H.; Sakurai, H. *Mater. Chem. Front.* 2018, 2 (4), 635–661; Alvi, S.; Ali, R. *Beilstein J. Org. Chem.* 2020, 16, 2212–2259). Jednymi z najciekawszych zastosowań sumanenu jest jego użycie w roli receptora molekularnego (Kasprzak, A.; Kowalczyk, A.; Jagielska, A.; Wagner, B.; Nowicka, A. M.; Sakurai, H. *Dalton Trans.* 2020, 49 (29), 9965–9971; Kasprzak, A.; Sakurai, H. *Dalton Trans.* 2019, 48 (46), 17147–17152; Kasprzak, A.; Sakurai, H. *Chem. Commun.* 2021, 57 (3), 343–346) lub bloku budulcowego materiałów funkcjonalnych, np. materiałów porowatych (Hisaki, I.; Toda, H.; Sato, H.; Tohnai, N.; Sakurai, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56 (48), 15294–15298; Yakiyama, Y.; Hasegawa, T.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141 (45), 18099–18103).

W literaturze chemicznej pokazano, że typ połączenia pomiędzy szkieletem sumanenu a wprowadzonym podstawnikiem (np. ugrupowaniem aromatycznym) istotnie wpływa na właściwości fotofizyczne otrzymywanych pochodnych (Ngamsomprasert, N.; Panda, G.; Higashibayashi, S.; Sakurai, H. *J. Org. Chem.* 2016, 81 (23), 11978–11981; Amaya, T.; Mori, K.; Wu, H.-L.; Ishida, S.; Nakamura, J.; Murata, K.; Hirao, T. *Chem. Commun.* 2007, No. 19, 1902–1904). Pożądane jest zapewnienie komunikacji elektronowej (π -sprzężenia) w obrębie całej cząsteczki. W tym celu, sumanen można modyfikować podstawnikami organicznymi poprzez bezpośrednie tworzenie wiązań węgiel-węgiel, korzystnie poprzez tworzenie wiązań nienasyconych (wiązanie podwójne lub potrójne węgiel-węgiel). Za

literaturą chemiczną można stwierdzić, że jedną z najczęściej stosowanych metod tworzenia wiązań węgiel-węgiel jest reakcja Suzuki-Miyaura. Modyfikacja sumanenu na drodze reakcji Suzuki-Miyaura została wcześniej opisana w literaturze chemicznej (Amaya, T.; Hirao, T. *Chem. Rec.* 2015, 15 (1), 310–321; Hisaki, I.; Toda, H.; Sato, H.; Tohnai, N.; Sakurai, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56 (48), 15294–15298; Toda, H.; Yakiyama, Y.; Shoji, Y.; Ishiwari, F.; Fukushima, T.; Sakurai, H. *Chem. Lett.* 2017, 46 (9), 1368–1371; Shrestha, B. B.; Higashibayashi, S.; Sakurai, H. *Beilstein J. Org. Chem.* 2014, 10, 841–847; Amaya, T.; Nakata, T.; Hirao, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131 (31), 10810–10811). Co ciekawe, pomimo ogólnej wiedzy, że jodki aryłowe są bardziej reaktywne w reakcji sprzęgania w porównaniu z odpowiednimi bromkami aryłowymi, w przeważającej liczbie przykładów modyfikacji sumanenu na drodze reakcji Suzuki-Miyaura, w roli substratu jest stosowany bromosumanen a nie jodosumanen.

Tak jak wspomniano powyżej, w celu zapewnienia komunikacji elektronowej (π -sprzężenia) w obrębie całej cząsteczki (modyfikowanego sumanenu) pożądane jest tworzenie wiązań nienasyconych (wiązanie podwójne lub potrójne węgiel-węgiel) pomiędzy sumanenem a wprowadzanym podstawnikiem organicznym. Reakcja sprzęgania Sonogashiry, skutkująca wprowadzeniem do cząsteczek łącznika typu akinowego (wiązanie potrójne węgiel-węgiel), jest korzystną w tym celu metodą. W literaturze chemicznej brak jest przykładów dokładnego opisanie metody modyfikacji sumanenu na drodze reakcji sprzęgania Sonogashiry. Z tego powodu, w literaturze chemicznej nie są znane pochodne sumanenu modyfikowane na drodze sprzęgania Sonogashiry, które zawierałyby grupy funkcyjne nadające sumanenowi nowe właściwości i umożliwiające dalszą rozbudowę strukturalną szkieletu sumanenu w celu potencjalnych zastosowań.

Istnieje zatem potrzeba opracowania nowych metod modyfikacji sumanenu na drodze reakcji sprzęgania, w szczególności metod, które zachodzą w łagodnych warunkach, są selektywne i wydajne oraz pozwalają na zapewnienie

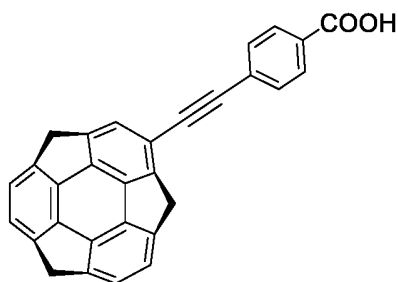
sprzężenia elektronowego w obrębie całej cząsteczki, tak jak ma to miejsce w przypadku sprzęgania Sonogashiry. Dodatkowo, pożądane jest nie tylko zapewnienie komunikacji elektronowej (π -sprzężenia) w obrębie całej cząsteczki modyfikowanego sumanenu, ale również jednoczesne wprowadzenie na powierzchnię sumanenu możliwie łatwą metodą grup funkcyjnych umożliwiających dalszą modyfikację, np. grup karboksylowych.

Wiadome jest, że synteza pochodnych sumanenu wymaga zastosowania odpowiednich warunków reakcji, różniących się znacznie od procedur stosowanych w modyfikacji prostych związków aromatycznych, przy czym dobór odpowiednich warunków syntezy pochodnych sumanenu otrzymanych na drodze sprzęgania Sonogashiry nie jest oczywisty dla znawcy w dziedzinie. Po drugie, dla znawcy w dziedzinie nie jest oczywista możliwość zastosowania niezabezpieczonych pochodnych, np. kwasów karboksylowych zamiast odpowiadających im estrów, w procesie modyfikacji sumanenu na drodze reakcji Sonogashiry.

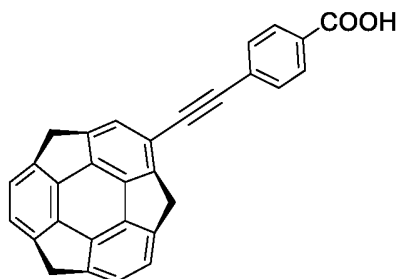
Celem wynalazku jest opracowanie selektywnego, łatwego i wydajnego sposobu otrzymywania pochodnej sumanenu w jednoetapowej reakcji sprzęgania Sonogashiry.

Nieoczekiwanie okazało się, kwas 4-(sumanenyloetynylo)benzoesowy można selektywnie, łatwo i wydajnie otrzymać w jednoetapowej reakcji sprzęgania Sonogashiry stosując łatwo dostępne reagenty, łagodne warunki reakcji i bez konieczności stosowania zabezpieczonych pochodnych kwasu 4-etynylobenzoesowego w roli substratu.

Przedmiotem wynalazku jest kwas 4-(sumanenyloetynylo)benzoesowy o wzorze 1.

**wzór 1**

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu 4-(sumanenyloetynylo)benzoesowego o wzorze 1

**wzór 1**

charakteryzujący się tym, że przygotowuje się mieszaninę halogenosumanenu, katalizatora palladowego(II), jodku miedzi(I) w trietyloaminie, następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze od 35 do 60°C przez 15-30 minut w atmosferze gazu obojętnego, po czym dodaje się roztwór kwasu 4-etynylobenzoesowego w mieszaninie tetrahydrofuranu i trietyloaminy lub *N,N*-dimetyloformamidu i trietyloaminy, następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przez 12-24 godziny w temperaturze od 35 do 60°C w atmosferze gazu obojętnego, po czym do mieszaniny dodaje się roztwór kwasu solnego a uzyskany osad wydziela się z mieszaniny reakcyjnej na drodze ekstrakcji, a czysty produkt wyodrębnia się na drodze chromatografii kolumnowej.

Korzystnie halogenosumanen jest wybrany spośród bromosumanenu i jodosumanenu. Korzystniej halogenosumanen stanowi jodosumanen.

Korzystnie katalizator palladowy(II) jest wybrany spośród chlorku bis(trifenylfosfino)palladu(II) i chlorku [1,1'-bis-

(difenylofosfino)ferroceno]palladu(II). Korzystniej katalizator palladowy(II) stanowi chlorek bis(trifenylofosfino)palladu(II).

Korzystnie rozpuszczalnikiem kwasu 4-etynylobenzoowego jest mieszanina tetrahydrofuranu i trietyloaminy w stosunku objętościowym od 1:2 do 2:1. Korzystniej rozpuszczalnikiem kwasu 4-etynylobenzoowego jest mieszanina tetrahydrofuranu i trietyloaminy w stosunku objętościowym 2:1.

Korzystnie rozpuszczalnikiem kwasu 4-etynylobenzoowego jest mieszanina *N,N*-dimetyloformamidu i trietyloaminy w stosunku objętościowym od 1:2 do 2:1. Korzystniej rozpuszczalnikiem kwasu 4-etynylobenzoowego jest mieszanina *N,N*-dimetyloformamidu i trietyloaminy w stosunku objętościowym 2:1.

Korzystnie temperatura reakcji wynosi 50°C.

Korzystnie halogenosumanen, katalizator palladowy(II), jodek miedzi(I) i kwas 4-etynylobenzoowy stosuje się w proporcji 1 : 0,1 : 0,05 : 1,5.

Korzystnie stężenie roztworu kwasu solnego wynosi 1 mol·dm⁻³.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość uzyskania kwasu 4-(sumaneniloetynylo)benzoowego, w której ugrupowanie kwasu benzoowego jest połączone ze szkieletem sumanenu za pomocą wiązania potrójnego zapewniającego korzystną komunikację elektronową pomiędzy jednostkami budulcowymi cząsteczki, w jednym etapie i z dobrą wydajnością, bez konieczności stosowania w syntezie zabezpieczonej pochodnej kwasu 4-etynylobenzoowego, np. w postaci estru. Prowadzenie sposobu według wynalazku jest jednoetapowe a dzięki zastosowaniu odpowiedniej mieszaniny rozpuszczalników, temperatury reakcji i odpowiedniej pochodnej halogenosumanenu proces syntezy jest wydajny i wysoce selektywny.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady wykonania.

Przykład 1.

Mieszaninę jodosumanenu (2-jodo-4,7-dihydro-1H-tricyklopenta[def,jkl,pqr]trifenylenu; 10,0 mg, 0,026 mmol, 1 równ.), chlorku bis(trifenylfosfino)palladu(II) (1,8 mg, 0,0026 mmol, 0,1 równ.) i jodku miedzi(I) (0,3 mg, 0,0013 mmol, 0,05 równ.) w trietyloaminie (2 ml) ogrzewa się w temperaturze 50°C przez 15 minut w atmosferze gazu obojętnego. Następnie, w atmosferze argonu dodaje się roztwór kwasu 4-etynylobenzoowego (5,0 mg, 0,040 mmol, 1,5 równ.) w tetrahydrofuranie (2 ml) i trietyloaminie (1 ml). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 50°C przez 24 godziny w atmosferze gazu obojętnego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się roztwór kwasu solnego o stężeniu 1 mol·dm⁻³ (20 ml). Mieszaninę ekstrahuje się chlorkiem metylenu (2x15 ml), octanem etylu (1x20 ml), przemywa solanką, suszy bezwodnym siarczanem magnezu, odsącza na sączku karbowanym a roztwór zateża. Czysty produkt wyodrębnia się na drodze chromatografii kolumnowej (SiO₂; 5% MeOH/CH₂Cl₂). W wyniku reakcji otrzymuje się 7,5 mg produktu o wzorze 1 w postaci jasnobrązowego osadu. Wydajność reakcji wynosi 71%.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz, ppm), δ_H 7,98-7,96 (m, 2H), 7,67-7,66 (m, 2H), 7,36 (s, 1H), 7,25-7,21 (m, 4H), 4,87 (d, *J* = 20.3 Hz, 1H), 4,76-4,70 (2xd, 2x *J* = 20.0 Hz, 2H), 3,71 (d, *J* = 20.3 Hz, 1H), 3,62 (d, *J* = 20.0 Hz, 1H), 3,56 (d, *J* = 20.0 Hz, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz, ppm), 166,9, 151,4, 149,5, 149,2, 149,1 (2C), 148,6, 148,4, 148,3, 148,2, 147,5, 147,4, 147,3, 131,5 (2C), 130,0, 129,6 (2C), 126,9, 126,5, 124,6, 124,5, 124,0, 123,9, 116,7, 91,5, 90,2, 41,5, 41,7, 41,3.

HRMS (ESI): obliczono dla wzoru: C₃₀H₁₇O₂ [M+H]⁺ = 409,1223, oznaczono: *m/z* 409,1228.

R_f (5% MeOH/CH₂Cl₂) = 0,28.

Przykład 2.

Mieszaninę bromosumanenu (2-bromo-4,7-dihydro-1H-tricyklopenta[def,jkl,pqr]trifenylenu; 8,9 mg, 0,026 mmol, 1 równ.), chlorku

bis(trifenylfosfino)palladu(II) (1,8 mg, 0,0026 mmol, 0,1 równ.) i jodku miedzi(I) (0,3 mg, 0,0013 mmol, 0,05 równ.) w trietyloaminie (2 ml) ogrzewa się w temperaturze 50°C przez 15 minut w atmosferze gazu obojętnego. Następnie, w atmosferze argonu dodaje się roztwór kwasu 4-etynylobenzoowego (5,0 mg, 0,040 mmol, 1,5 równ.) w tetrahydrofuranie (2 ml) i trietyloaminie (1 ml). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 50°C przez 24 godziny w atmosferze gazu obojętnego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się roztwór kwasu solnego o stężeniu 1 mol·dm⁻³ (20 ml). Mieszaninę ekstrahuje się chlorkiem metylenu (2x15 ml), octanem etylu (1x20 ml), przemywa solanką, suszy bezwodnym siarczanem magnezu, odsącza na sączku karbowanym a roztwór zatęża. Czysty produkt wyodrębnia się na drodze chromatografii kolumnowej (SiO₂; 5% MeOH/CH₂Cl₂). W wyniku reakcji otrzymuje się 2,7 mg produktu o wzorze 1 w postaci jasnobrązowego osadu. Wydajność reakcji wynosi 25%.

Przykład 3.

Mieszaninę jodosumanenu (2-jodo-4,7-dihydro-1H-tricyklopenta[def,jkl,pqr]trifenylenu; 10,0 mg, 0,026 mmol, 1 równ.), chlorku bis(trifenylfosfino)palladu(II) (1,8 mg, 0,0026 mmol, 0,1 równ.) i jodku miedzi(I) (0,3 mg, 0,0013 mmol, 0,05 równ.) w trietyloaminie (2 ml) ogrzewa się w temperaturze 50°C przez 15 minut w atmosferze gazu obojętnego. Następnie, w atmosferze argonu dodaje się roztwór kwasu 4-etynylobenzoowego (5,0 mg, 0,040 mmol, 1,5 równ.) w tetrahydrofuranie (2 ml) i trietyloaminie (1 ml). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 35°C przez 24 godziny w atmosferze gazu obojętnego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się roztwór kwasu solnego o stężeniu 1 mol·dm⁻³ (20 ml). Mieszaninę ekstrahuje się chlorkiem metylenu (2x15 ml), octanem etylu (1x20 ml), przemywa solanką, suszy bezwodnym siarczanem magnezu, odsącza na sączku karbowanym a roztwór zatęża. Czysty produkt wyodrębnia się na drodze chromatografii kolumnowej

(SiO₂; 5% MeOH/CH₂Cl₂). W wyniku reakcji otrzymuje się 6,4 mg produktu o wzorze 1 w postaci jasnobrązowego osadu. Wydajność reakcji wynosi 61%.

Przykład 4.

Mieszaninę jodosumanenu (2-jodo-4,7-dihydro-1H-tricyklopenta[*def,jkl,pqr*]trifenylenu; 10,0 mg, 0,026 mmol, 1 równ.), chlorku bis(trifenylfosfino)palladu(II) (1,8 mg, 0,0026 mmol, 0,1 równ.) i jodku miedzi(I) (0,3 mg, 0,0013 mmol, 0,05 równ.) w trietyloaminie (2 ml) ogrzewa się w temperaturze 50°C przez 15 minut w atmosferze gazu obojętnego. Następnie, w atmosferze argonu dodaje się roztwór kwasu 4-etynylobenzoowego (5,0 mg, 0,040 mmol, 1,5 równ.) w *N,N*-dimetyloformamidzie (2 ml) i trietyloaminie (1 ml). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 60°C przez 24 godziny w atmosferze gazu obojętnego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się roztwór kwasu solnego o stężeniu 1 mol·dm⁻³ (20 ml). Mieszaninę ekstrahuje się chlorkiem metylenu (2x15 ml), octanem etylu (1x20 ml), przemywa solanką, suszy bezwodnym siarczanem magnezu, odsącza na sączku karbowanym a roztwór zateża. Czysty produkt wyodrębnia się na drodze chromatografii kolumnowej (SiO₂; 5% MeOH/CH₂Cl₂). W wyniku reakcji otrzymuje się 7,0 mg produktu o wzorze 1 w postaci jasnobrązowego osadu. Wydajność reakcji wynosi 67%.

Przykład 5.

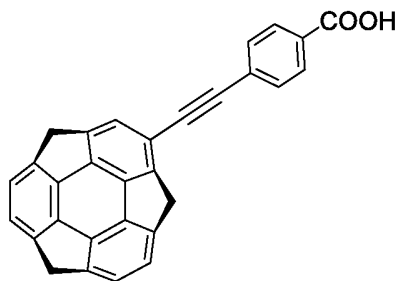
Mieszaninę jodosumanenu (2-jodo-4,7-dihydro-1H-tricyklopenta[*def,jkl,pqr*]trifenylenu; 10,0 mg, 0,026 mmol, 1 równ.), chlorku [1,1'-bis-(difenylfosfino)ferroceno]palladu(II) (1,9 mg, 0,0026 mmol, 0,1 równ.) i jodku miedzi(I) (0,3 mg, 0,0013 mmol, 0,05 równ.) w trietyloaminie (2 ml) ogrzewa się w temperaturze 50°C przez 15 minut w atmosferze gazu obojętnego. Następnie, w atmosferze argonu dodaje się roztwór kwasu 4-etynylobenzoowego (5,0 mg, 0,040 mmol, 1,5 równ.) w tetrahydrofuranie (2 ml) i trietyloaminie (1 ml). Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 50°C przez 24 godziny w

atmosferze gazu obojętnego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się roztwór kwasu solnego o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (20 ml). Mieszaninę ekstrahuje się chlorkiem metylenu (2x15 ml), octanem etylu (1x20 ml), przemywa solanką, suszy bezwodnym siarczanem magnezu, odsącza na sączku karbowanym a roztwór zatęża. Czysty produkt wyodrębnia się na drodze chromatografii kolumnowej (SiO_2 ; 5% MeOH/ CH_2Cl_2). W wyniku reakcji otrzymuje się 6,4 mg produktu o wzorze 1 w postaci jasnobrązowego osadu. Wydajność reakcji wynosi 62%.

Przedmiotowy związek o wzorze 1 może mieć zastosowanie w chemii analitycznej jako receptor molekularny lub w chemii materiałowej i organicznej jako związek wyjściowy w syntezie funkcjonalnych związków organicznych zawierających szkielet sumanenu.

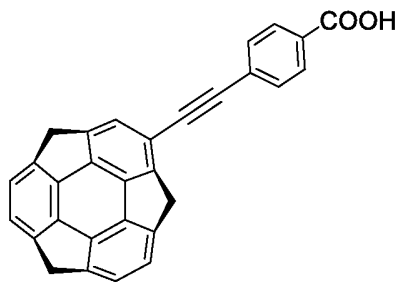
Zastrzeżenia patentowe

1. Kwas 4-(sumanenyloetynylo)benzoesowy o wzorze 1



wzór 1

2. Sposób otrzymywania kwasu 4-(sumanenyloetynylo)benzoesowego o wzorze 1



wzór 1

znamienny tym, że przygotowuje się mieszaninę halogenosumanenu, katalizatora palladowego(II), jodku miedzi(I) w trietyloaminie, następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze od 35 do 60°C przez 15-30 minut w atmosferze gazu obojętnego, po czym dodaje się roztwór kwasu 4-etynylobenzoesowego w mieszaninie tetrahydrofuranu i trietyloaminy lub *N,N*-dimetyloformamidu i trietyloaminy, następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przez 12-24 godziny w temperaturze od 35 do 60°C w atmosferze gazu obojętnego, po czym do mieszaniny dodaje się roztwór kwasu solnego a uzyskany osad wydziela się z mieszaniny reakcyjnej na drodze ekstrakcji, a czysty produkt wyodrębnia się na drodze chromatografii kolumnowej.

3. Sposób według zastrzeżenia 2, **znamienny tym, że** halogenosumanen jest wybrany spośród bromosumanenu i jodosumanenu.

4. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym, że** halogenosumanen stanowi jodosumanen.
5. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 2 do 4, **znamienny tym, że** katalizator palladowy(II) jest wybrany spośród chlorku bis(trifenylofosfino)palladu(II) i chlorku [1,1'-bis-(difenylfosfino)ferroceno]palladu(II).
6. Sposób według zastrzeżenia 5, **znamienny tym, że** katalizator palladowy(II) stanowi chlorek bis(trifenylofosfino)palladu(II).
7. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 2 do 6, **znamienny tym, że** rozpuszczalnikiem kwasu 4-etynylobenzoowego jest mieszanina tetrahydrofuranu i trietyloaminy w stosunku objętościowym od 1:2 do 2:1.
8. Sposób według zastrzeżenia 7, **znamienny tym, że** rozpuszczalnikiem kwasu 4-etynylobenzoowego jest mieszanina tetrahydrofuranu i trietyloaminy w stosunku objętościowym 2:1.
9. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 2 do 8, **znamienny tym, że** rozpuszczalnikiem kwasu 4-etynylobenzoowego jest mieszanina *N,N*-dimetyloformamidu i trietyloaminy w stosunku objętościowym od 1:2 do 2:1
10. Sposób według zastrzeżenia 9, **znamienny tym, że** rozpuszczalnikiem kwasu 4-etynylobenzoowego jest mieszanina *N,N*-dimetyloformamidu i trietyloaminy w stosunku objętościowym 2:1.
11. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 2 do 10, **znamienny tym, że** temperatura reakcji wynosi 50°C.
12. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 2 do 11, **znamienny tym, że** halogenosumanen, katalizator palladowy(II), jodek miedzi(I) i kwas 4-etynylobenzoowy stosuje się w proporcji 1 : 0,1 : 0,05 : 1,5.
13. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 2 do 12, **znamienny tym, że** stężenie roztworu kwasu solnego wynosi 1 mol·dm⁻³.


SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA WYNAŁAZKU NR P.441936

Klasyfikacja zgłoszenia: C07C13/32 (2006.01), C07C57/50 (2006.01), C07C51/347 (2006.01), C07C51/64 (2006.01),		
Poszukiwania prowadzono w klasach: C07C13/32, C07C57/50, C07C51/347, C07C51/64		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: Baza danych UPRP, EPODOC, Espacenet, Google Scholar		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	CN197325116A (UNIV SHANGSHAI) 07.11.2017	1 - 13
A	US2006142379A (KANEKA CORP) 29.06.2006	1 - 13
A	SHRESTH B.B., HIGASHIBAYASHI S., SAKURAI H. „Columnar/herringbone dual crystal packing of pyrenylsumanene and its photophysical properties” Beilstein J. Org. Chem. 2014, 10, p.841-847	1 – 13
<input type="checkbox"/> Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
<p>A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie; E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia; L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu; O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób; P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa; T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku; X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie; Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy; & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Data: 18.01.2023 r.

Sprawozdanie wykonała: mgr inż. Ewa Waśniewska

Ewa Waśniewska

ekspert

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego
Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 04.08.2022 roku.