

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240179**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **433281**

(22) Data zgłoszenia: **18.03.2020**

(51) Int.Cl.
C07C 69/76 (2006.01)
C07C 67/343 (2006.01)
C07C 15/20 (2006.01)

(54) **1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.09.2021 BUP 25/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.2022 WUP 09/22

(73) Uprawniony z patentu:
**UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
ANETA KURPANIK, Rybnik, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak

PL 240179 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronen, będący pochodną koronenu, oraz sposób jego otrzymywania.

Koronen, a w szczególności jego pochodne, w tym π -rozszerzone perylenobisimidy, od dawna znajdują zastosowanie w organicznej elektronice jako materiały foto- i elektroaktywne [H. Seyler, B. Purushothaman, D. J. Jones, A. B. Holmes, W. W. H. Wong: Hexa-peri-hexabenzocoronene in organic electronics, *Pure Appl. Chem.*, 84, 1047–1067, (2012); Z. Zhu, J. -Q. Xu, C. -C. Chueh, H. Liu, Z. Li, X. Li, H. Chen, A. K. -Y. Jen: *A Low-Temperature, Solution-Processable Organic Electron-Transporting Layer Based on Planar Coronene for High-performance Conventional Perovskite Solar Cells*, *Adv. Materials*, 28, 10786–10793, (2016); J. Vollbrecht, C. Wiebeler, H. Bock, S. Schumacher, H.-S. Kitzerow: Curved Polar Dibenzocoronene Esters and Imides versus Their Planar Centrosymmetric Homologs: Photophysical and Optoelectronic Analysis, *J. Phys. Chem. C*, 123, 4483–4492, (2019); R. Rieger, M. Kastler, V. Enkelmann, K. Müllen: Entry to Coronene Chemistry – Making Large Electron Donors and Acceptors, *Chem. Eur. J.*, 14, 6322–6325, (2008); J. P. Mora-Fuentes, A. Riaño, D. Cortizo-Lacalle, A. Saeki, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso: *Giant Star-Shaped Nitrogen-Doped Nanographenes*, *Angew. Chem.*, 131, 562–566, (2019)]. W syntezie pochodnych koronenu wykorzystywane są różne reakcje chemiczne – halogenowanie, sprzęganie, cykloaddycja, dehydrokondensacja i inne. Gdy chodzi o wykorzystanie cykloaddycji, to znana jest cykloaddycja bezwodnika maleinowego i N-podstawionych maleimidów, prowadząca do pochodnych koronenu [K. V. Rao, S. J. George: Synthesis and Controllable Self-Assembly of a Novel Coronene Bisimide Amphiphile, *Org. Lett.*, 12, 2656–2659, (2010)], czy też azadikarboksylanów do perylenu prowadząca do pochodnych diazokoronenu [S. Tokita, K. Hiruta, K. Kitahara, H. Nishi: Diels-Alder Reaction of Dialkyl Diazenedicarboxylates with Perylenes; A New Synthesis of Polycyclic Aromatic Pyridazines, *Synthesis*, 3, 229–231, (1982)]. Również cykloaddycja N-podstawionych pochodnych 1,2,4-triazolinodionu do perylenu lub pochodnych perylenobisimidu prowadzi do pochodnych tetraazakoronenu [C. Göltner, D. Pressner, K. Müllen, H. W. Spiess: *Liquid-Crystalline Perylene Derivatives as „Discotic Pigments”*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1660–1662, (1993); P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen: Easy synthesis of liquid-crystalline perylene derivatives, *J. Mater. Chem.*, 8, 2651–2655, (1998); M. Choi, J. Y. Do: Synthesis of perylene dianhydride-incorporated main chain polyimides and sequential structural transformation through a dipolar cycloaddition, *React. Func. Polym.*, 84, 37–44, (2014); H. Langhals, S. Kirner, P. Blanke, M. Speckbacher, U.S. Patent 6491749B1, (1998); H. Langhals, S. Kirner: Novel Fluorescent Dyes by the Extension of the Core of Perylenetetra-carboxylic Bisimides, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 365–380, (2000)].

Z polskich zgłoszeń patentowych znane są 1,2-diarylobenzo[1,2-j]koroneny otrzymywane w reakcjach cykloaddycji benzynu do wnęki odpowiednich 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów [polskie zgłoszenia patentowe P.430584, P.430588, P.430589]. Znany jest także substrat do syntezy koronenu, będącego przedmiotem niniejszego wynalazku, oraz sposób jego otrzymywania [patent PL234525].

Rozwiązania znane ze stanu techniki nie dotyczą jednak cykloaddycji do benzoperylenu z dwoma grupami estrowymi, co jest istotą rozwiązania według niniejszego wynalazku. Grupy estrowe są bardzo reaktywne i mogą ulegać innym reakcjom z benzynem niż oczekiwana. Zatem opracowanie rozwiązania syntetycznego dla związku będącego przedmiotem niniejszego wynalazku było konieczne i jest w pełni innowacyjne. Ponadto, pochodne koronenu z grupami estrowymi są szczególnie atrakcyjne – ze względu na możliwość dalszej funkcjonalizacji układu oraz bezpośrednie zastosowanie w organicznej elektronice lub fotowoltaice.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie metody syntezy nowej pochodnej koronenu, a mianowicie 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu, z wykorzystaniem reakcji cykloaddycji benzynu do wnęki 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo [ghi]peryleny.

Istotę wynalazku stanowi 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronen, będący pochodną koronenu, przedstawiony wzorem 1.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu przedstawionego wzorem 1, polegający na tym, że w pierwszym etapie przeprowadza się proces cykloaddycji acetylenodikarboksylanu dimetylowego do wnęki perylenu, w taki sposób, że do reaktora wprowadza się, w atmosferze gazu obojętnego, perylen i dienofil w postaci acetylenodikarboksylanu dimetylowego, przy czym nadmiar dienofila jest co najmniej trzykrotny, korzystnie dziesięciokrotny, a następnie zamyka się reaktor i zawartą w nim mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przez co najmniej 6,

korzystnie przez 12 godzin, w temperaturze nie niższej niż 160°C, ale nie wyższej od temperatury rozkładu mieszaniny reakcyjnej, korzystnie w temperaturze 185°C, uzyskując co najmniej 70%, korzystnie 100% konwersję perylenu, po czym oddestylowuje się nadmiarowy acetylenodikarboksylan pod zmniejszonym ciśnieniem w znany sposób, na przykład za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, a pozostałość poddaje się oczyszczaniu za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent niskowrzący nasycony węglowodór lub mieszaninę takich węglowodorów, co pozwala otrzymać produkt o czystości > 98% z wydajnością do 95%. Otrzymaną pochodną benzoperylenu stosuje się do etapu drugiego, to jest cykloaddycji benzynu do wnęki otrzymanego w etapie pierwszym 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy benzyn, w taki sposób, że do reaktora odizolowanego od dostępu światła wprowadza się 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen, mieszaninę stopionego sukcyronitrylu z 1,2-dimetoksyetanem w stosunku objętościowym mieszaniny od 3 : 1 do 1 : 3, korzystnie 1 : 1, w ilości od 5 do 20 ml, korzystnie 10 ml tej mieszaniny na 1 mmol 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny, oraz fluorek cezu jako reagent generujący aryn, w ilości fluorku od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny, następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się prekursor benzynu w postaci triflata 2-trimetylosililofenyłu w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze od 40 do 100°C, korzystnie 80°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny, po czym, po zakończeniu reakcji cykloaddycji benzynu, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury nie wyższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia, korzystnie przez pozostawienie do ochłodzenia do wspomnianej temperatury i odparowuje lotne frakcje, korzystnie na próżniowej wyparce rotacyjnej, zaś pozostałość przemywa się kilka razy, korzystnie trzykrotnie, ciekłym nasyconym węglowodorem alifatycznym, następnie kilka razy, korzystnie trzykrotnie, wodą, po czym przeprowadza się dalsze oczyszczanie metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych, gdzie faza stacjonarna to żel krzemionkowy, faza ruchoma to mieszanina rozpuszczalników, a mianowicie nasyconego ciekłego węglowodoru, korzystnie heksanu, z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym od 10 : 1 do 1 : 1, korzystnie 3 : 1, otrzymując w efekcie produkt w postaci 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu o czystości > 98% z wydajnością do 65%.

Korzystnie, w pierwszym etapie, jako niskowrzący nasycony węglowodór stosuje się heksan lub heptan.

Korzystnie, w drugim etapie, jako ciekły nasycony węglowodór alifatyczny stosuje się pentan lub heksan.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

Korzystnie, prekursor benzynu w postaci triflata 2-trimetylosililofenyłu wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej poprzez wkraplanie, z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, korzystnie 2 mmole na minutę. Wkraplanie, czyli powolne dodawanie reagenta, jest ze względów kinetycznych korzystniejsze od nagłego wprowadzenia całej ilości reagenta. Pozwala mianowicie unikać reakcji ubocznych, szczególnie następczych, pogarszających wydajność oczekiwanego produktu.

Pochodna koronenu, będąca przedmiotem wynalazku, nie jest znana ze stanu techniki. Co prawda sama cykloaddycja benzynu do perylenu i jego pochodnych jest znana, jednakże z dotychczasowej wiedzy można było wyciągnąć wniosek, że obecność dwóch reaktywnych grup estrowych mogła uniemożliwić syntezę. Ponadto, benzoperylen jest znacznie mniej reaktywny niż sam perylen w reakcjach cykloaddycji, co tym bardziej groziło atakiem reaktywnego benzynu na ugrupowania estrowe. Wobec tego przedstawione w niniejszym wynalazku rozwiązanie syntetyczne nie jest oczywiste – poprzedziły go badania różnych sposobów generowania benzynu z komercyjnie dostępnego prekursora, to jest triflata 2-trimetylosililofenyłu. Testowano różne warunki prowadzenia reakcji (generowania arynu oraz następczej cykloaddycji i aromatyzacji cykloadduktu). Manipulowano proporcjami molowymi reagentów, użytymi rozpuszczalnikami oraz temperaturą i czasem prowadzenia reakcji, a także sposobem dodawania prekursora arynu do reakcji.

Do syntezy związku będącego przedmiotem wynalazku niezbędny jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen, który korzystnie otrzymuje się w reakcji cykloaddycji acetylenodikarboksylanu dimetylowego do wnęki perylenu. Reakcja ta jest znana ze stanu techniki, w tym także dla pochodnej z grupami etoksykarbonyłowymi, jednakże w niniejszym wynalazku zastosowano nowe ulepszone rozwiązanie, znacznie efektywniejsze od znanego z literatury, opisanego w polskim patencie PL234525. Dzięki badaniom prowadzącym do niniejszego wynalazku stwierdzono mianowicie, iż możliwe jest wyeliminowanie rozpuszczalnika (np. p-cymenu oraz innych, typu węglowodorów alkiloaromatycznych),

co znacznie uprościło syntezę substratu. Rolę rozpuszczalnika przejął użyty w większym nadmiarze dienofil, to jest acetylenodikarboksylan, który odzyskiwano i po standardowym oczyszczeniu podlegał recyklingowi (był używany do kolejnych syntez).

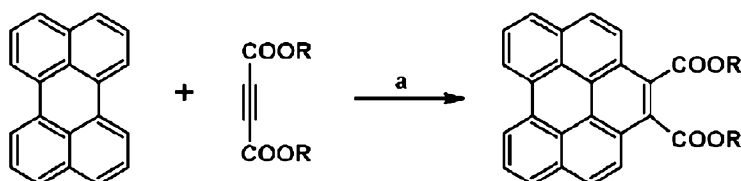
Jak już zaznaczono, związek, będący przedmiotem niniejszego wynalazku, ani też jego analogi z innymi grupami estrowymi, nie są znane ze stanu techniki. Atrakcyjność związku polega przede wszystkim na tym, że możliwa jest dalsza jego funkcjonalizacja. Grupy estrowe są bowiem reaktywne, a fakt, iż są to dwie takie grupy przy sąsiednich atomach węgla stwarza dodatkowe możliwości (na przykład imidyzacji, hydrolizy do grup karboksylowych, cyklokondensacji do układów heterocyklicznych).

Sposób otrzymywania 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji (schemat 1), natomiast wzorem 1 jest przedstawiony produkt według wynalazku, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu.

Przykład 1

Synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu.

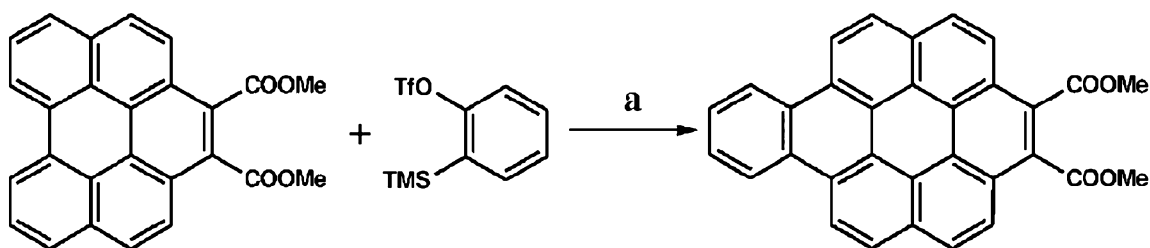
a) etap pierwszy – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylenu.



R = CH₃; a = argon, 185 °C, 12 h, 100% konwersja perylenu

W szklanej zakręcannej ampule, odizolowanej od dostępu światła, umieszczono – w atmosferze argonu – 5 mmoli perylenu i 50 mmoli acetylenodikarboksylanu dimetylowego. Po nasyceniu argonem w typowy sposób, ampułę szczelnie zakręcono. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 12 godzin w 185°C w atmosferze argonu, co pozwoliło uzyskać 100% konwersję perylenu. Następnie oddestylowano nadmiarowy acetylenodikarboksylan pod zmniejszonym ciśnieniem za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, a pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując heksan jako eluent. Otrzymano produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen o czystości > 98% z wydajnością 95%. Dane analityczne produktu były zgodne z literaturowymi [H. Hopff, H. R. Schweizer: Zur Kenntnis des Coronens. 2. Mitteilung. Dien-Anlagerungen in der Perylen- und Benzperylenreihe, Helv. Chim. Acta, 42, 2315–2533, (1959)], wobec czego zastosowano otrzymaną pochodną benzoperylenu do etapu drugiego.

b) etap drugi – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu.



a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 80 °C, 24 h

W szklanej szczelnie zakręcannej fiolce, odizolowanej od dostępu światła, umieszczono – w atmosferze argonu – 5 mmoli di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylenu otrzymanego w etapie pierwszym, 20 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1 : 1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono 20 mmoli prekursora benzynu w postaci triflattu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 10 minut (2 mmole/minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 80°C w atmosferze argonu przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie pentanem, następnie trzykrotnie wodą, a następnie poddano ją dalszemu oczyszczaniu metodą chromatografii

kolumnowej w układzie faz normalnych, gdzie fazę stacjonarną stanowił żel krzemionkowy, zaś fazę ruchomą mieszanina rozpuszczalników heksan : chlorek metylenu w stosunku objętościowym 3 : 1. W efekcie otrzymano oczyszczony produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 65%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR oraz spektrometrii mas.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.96 – 8.91 (m, 2H), 8.71 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 6.3, 3.1 Hz, 2H), 4.33 (s, 6H).

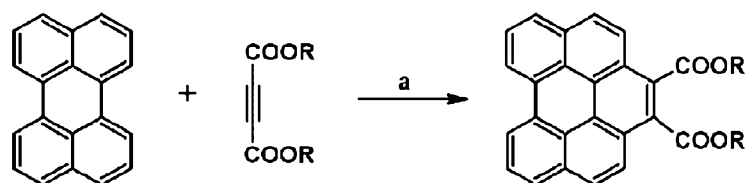
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.39, 129.31, 128.69, 128.32, 127.77, 127.09, 126.23, 126.20, 124.58, 123.94, 123.82, 123.62, 122.06, 121.77, 121.37, 53.18.

HRMS EI MS: [M⁺] obliczone dla C₃₂H₁₈O₄: 466.1205, zmierzone: 466.1213.

Przykład 2

Synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu.

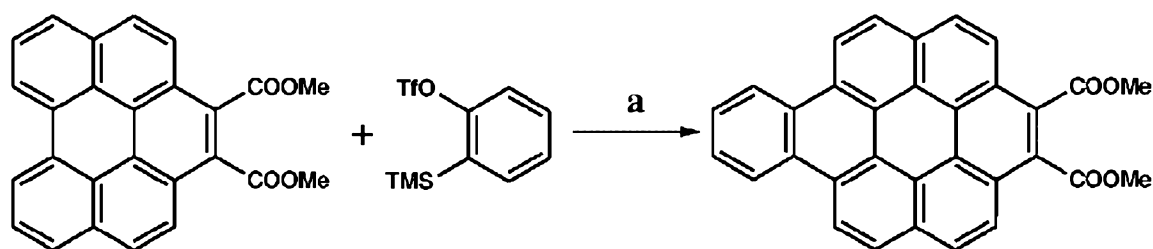
a) etap pierwszy – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny.



R = CH₃; a = argon, 185 °C, 12 h, 70% konwersja peryleny

W szklanej zakręcaniej ampule, odizolowanej od dostępu światła, umieszczono – w atmosferze argonu – 5 mmoli peryleny i 15 mmoli acetylenodikarboksylanu dimetylowego. Po nasyceniu argonem w typowy sposób ampulę szczelnie zakręcono. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 12 godzin w 185°C w atmosferze argonu, co pozwoliło uzyskać 70% konwersję peryleny. Następnie oddestylowano nadmiarowy acetylenodikarboksylan pod zmniejszonym ciśnieniem za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, a pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując heptan jako eluent. Otrzymano produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen o czystości 95% z wydajnością 57%. Dane analityczne produktu były zgodne z literaturowymi [H. Hopff, H. R. Schweizer: Zur Kenntnis des Coronens. 2. Mitteilung. Dien-Anlagerungen in der Perylen- und Benzperyleneihe, *Helv. Chim. Acta*, 42, 2315–2533, (1959)], wobec czego zastosowano otrzymaną pochodną benzoperyleny do etapu drugiego.

b) etap drugi – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu.



a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 80 °C, 24 h

W szklanej szczelnie zakręcaniej fiolece, odizolowanej od dostępu światła, umieszczono – w atmosferze argonu – 5 mmoli 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny otrzymanego w etapie pierwszym, 40 mmoli fluorku cezu, 100 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1 : 1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono 40 mmoli prekursora benzyny w postaci triflata 2-trimetylosililofenylny, w czasie 10 minut (2 mmol/minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 80°C w atmosferze argonu przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie pentanem, następnie trzykrotnie wodą, a następnie poddano ją dalszemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych, gdzie fazę stacjonarną stanowił żel krzemionkowy, zaś fazę ruchomą mieszanina rozpuszczalników heksan : chlorek metylenu w stosunku objętościowym 3 : 1. W efekcie otrzymano

oczyszczony produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-*j*]koronen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 53%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR oraz spektrometrii mas.

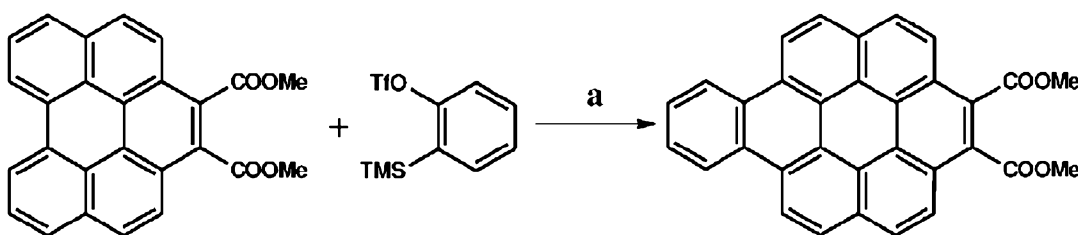
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.96 – 8.91 (m, 2H), 8.71 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 6.3, 3.1 Hz, 2H), 4.33 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.39, 129.31, 128.69, 128.32, 127.77, 127.09, 126.23, 126.20, 124.58, 123.94, 123.82, 123.62, 122.06, 121.77, 121.37, 53.18.

HRMS EI MS: [M⁺] obliczone dla C₃₂H₁₈O₄: 466.1205, zmierzone: 466.1213.

Przykład 3

- a) etap pierwszy - synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylenu. Zrealizowano jak w przykładzie pierwszym.
b) etap drugi - synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-*j*]koronenu.



a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 70 °C, 48 h

W szklanej zakręcanej fiole z ciemnego nieprzepuszczającego światła szkła (a więc odizolowanej od dostępu światła), umieszczono – w atmosferze argonu – 6 mmoli 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny otrzymanego w etapie pierwszym, 30 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1 : 1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono 12 mmoli prekursora benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenylny, w czasie 5 minut (6 mmoli na minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 70°C w atmosferze argonu przez 48 godzin, następnie ochłodzono mieszaninę porokcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie heksanem, następnie trzykrotnie wodą, a następnie poddano ją dalszemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: mieszanina rozpuszczalników heksan : chlorek metylenu w stosunku objętościowym 2 : 1). W rezultacie otrzymano oczyszczony produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-*j*]koronen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 40%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR.

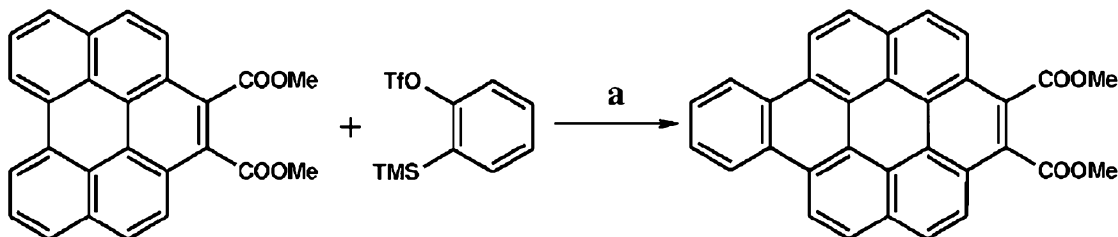
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.96 – 8.91 (m, 2H), 8.71 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 6.3, 3.1 Hz, 2H), 4.33 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.39, 129.31, 128.69, 128.32, 127.77, 127.09, 126.23, 126.20, 124.58, 123.94, 123.82, 123.62, 122.06, 121.77, 121.37, 53.18.

HRMS EI MS: [M⁺] obliczone dla C₃₂H₁₈O₄: 466.1205, zmierzone: 466.1213.

Przykład 4

- a) etap pierwszy – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny. Zrealizowano jak w przykładzie pierwszym.
b) etap drugi – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-*j*]koronenu.



a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 90 °C, 24 h

W szklanej zakręcanej fiolce z ciemnego nieprzepuszczającego światła szkła, a więc odizolowanej od dostępu światła, umieszczono, w atmosferze argonu, 6 mmoli 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny, 12 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1 : 1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono 30 mmoli prekursora benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 5 minut (6 mmoli na minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 90°C w atmosferze argonu przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie heksanem, następnie trzykrotnie wodą, a następnie poddano ją dalszemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: mieszanina rozpuszczalników heksan : chlorek metylenu w stosunku objętościowym 2 : 1). W rezultacie otrzymano oczyszczony produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 45%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR.

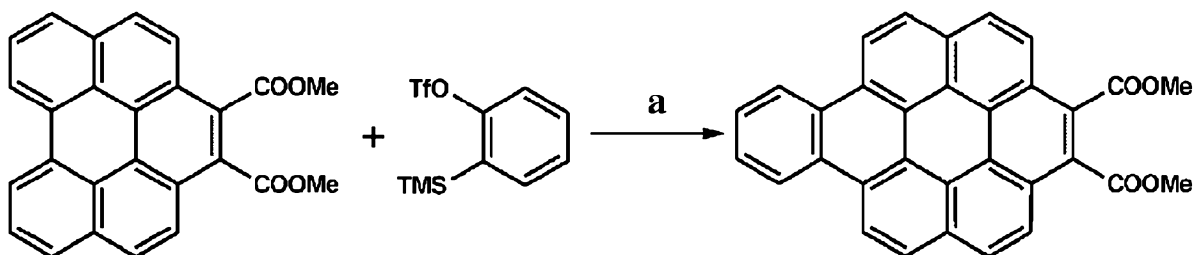
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.96–8.91 (m, 2H), 8.71 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 6.3, 3.1 Hz, 2H), 4.33 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.39, 129.31, 128.69, 128.32, 127.77, 127.09, 126.23, 126.20, 124.58, 123.94, 123.82, 123.62, 122.06, 121.77, 121.37, 53.18.

HRMS EI MS: [M⁺] obliczone dla C₃₂H₁₈O₄: 466.1205, zmierzone: 466.1213.

Przykład 5

- a) etap pierwszy – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny.
Zrealizowano jak w przykładzie pierwszym.
b) etap drugi – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu.



a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 90 °C, 24 h

W szklanej zakręcanej fiolce z ciemnego nieprzepuszczającego światła szkła, a więc odizolowanej od dostępu światła, umieszczono, w atmosferze argonu, 6 mmoli 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny, 30 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1 : 1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono 30 mmoli prekursora benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 5 minut (6 mmoli na minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 90°C w atmosferze argonu przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie heksanem, następnie trzykrotnie wodą, a następnie poddano ją dalszemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: mieszanina rozpuszczalników heksan : chlorek metylenu w stosunku objętościowym 2 : 1). W rezultacie otrzymano oczyszczony produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 45%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.96–8.91 (m, 2H), 8.71 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 6.3, 3.1 Hz, 2H), 4.33 (s, 6H).

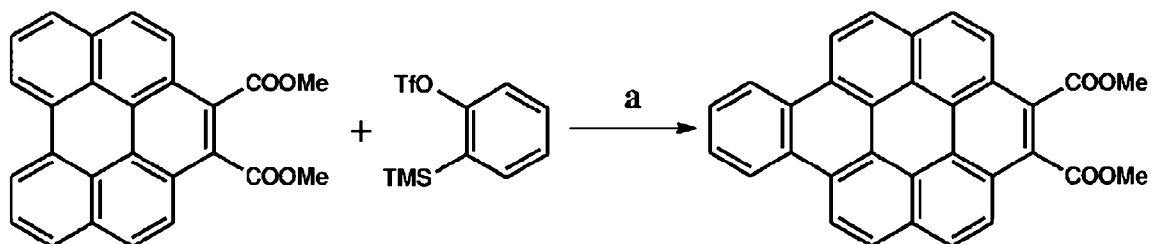
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.39, 129.31, 128.69, 128.32, 127.77, 127.09, 126.23, 126.20, 124.58, 123.94, 123.82, 123.62, 122.06, 121.77, 121.37, 53.18.

HRMS EI MS: [M⁺] obliczone dla C₃₂H₁₈O₄: 466.1205, zmierzone: 466.1213.

Przykład 6

- a) etap pierwszy – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny.
Zrealizowano jak w przykładzie pierwszym.

b) etap drugi – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-*j*]koronenu.



a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 100 °C, 12 h

W szklanej zakręcanej fiołce z ciemnego nieprzepuszczającego światła szkła, a więc odizolowanej od dostępu światła, umieszczono, w atmosferze argonu, 6 mmoli 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny, 30 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (3 : 1 objętościowo) oraz na końcu wkroplono 30 mmoli prekursora benzynu w postaci triflattu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 5 minut (6 mmoli na minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 100°C w atmosferze argonu przez 12 godzin, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie heksanem, następnie trzykrotnie wodą, a następnie poddano ją dalszemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: mieszanina rozpuszczalników pentan : chlorek metylenu w stosunku objętościowym 2 : 1). W rezultacie otrzymano oczyszczony produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-*j*]koronen o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 40%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.96–8.91 (m, 2H), 8.71 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 6.3, 3.1 Hz, 2H), 4.33 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.39, 129.31, 128.69, 128.32, 127.77, 127.09, 126.23, 126.20, 124.58, 123.94, 123.82, 123.62, 122.06, 121.77, 121.37, 53.18.

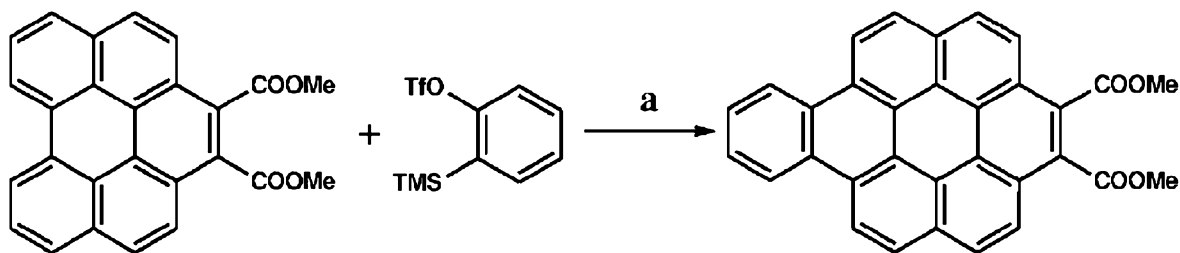
HRMS EI MS: [M⁺] obliczone dla C₃₂H₁₈O₄: 466.1205, zmierzone: 466.1213.

Przykład 7

a) etap pierwszy – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny.

Zrealizowano jak w przykładzie pierwszym.

b) etap drugi – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-*j*]koronenu.



a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 100 °C, 24 h

W szklanej zakręcanej fiołce z ciemnego nieprzepuszczającego światła szkła, a więc odizolowanej od dostępu światła, umieszczono, w atmosferze argonu, 6 mmoli 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny, 30 mmoli fluorku cezu, 30 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1 : 3 objętościowo) oraz na końcu wkroplono 30 mmoli prekursora benzynu w postaci triflattu 2-trimetylosililofenyłu, w czasie 5 minut (6 mmoli na minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 100°C w atmosferze argonu przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie pentanem, następnie trzykrotnie wodą, a następnie poddano ją dalszemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: mieszanina rozpuszczalników heksan : chlorek metylenu w stosunku objętościowym 2 : 1).

W rezultacie otrzymano oczyszczony produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu o czystości > 97% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 38%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.96–8.91 (m, 2H), 8.71 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 6.3, 3.1 Hz, 2H), 4.33 (s, 6H).

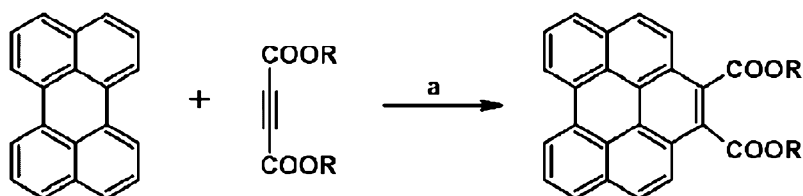
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.39, 129.31, 128.69, 128.32, 127.77, 127.09, 126.23, 126.20, 124.58, 123.94, 123.82, 123.62, 122.06, 121.77, 121.37, 53.18.

HRMS EI MS: [M⁺] obliczone dla C₃₂H₁₈O₄: 466.1205, zmierzone: 466.1213.

Przykład 8

Synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu.

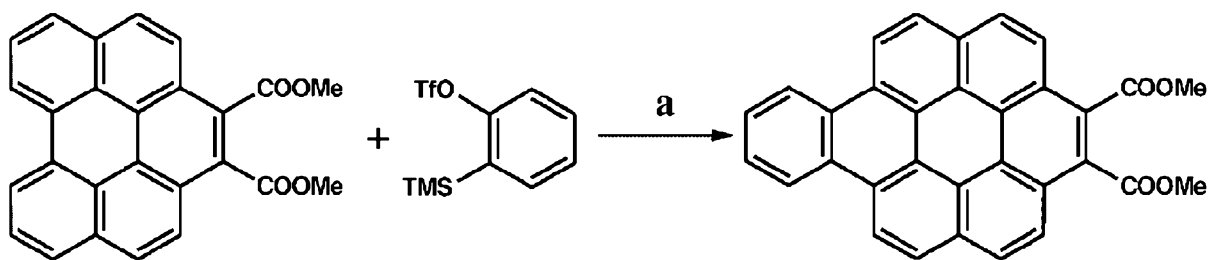
a) etap pierwszy – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylenu.



R = CH₃; a = argon, 185 °C, 12 h, 100% konwersja perylenu

W szklanej zakręcaniej ampule, odizolowanej od dostępu światła, umieszczono 5 mmoli perylenu i 50 mmoli acetylenodikarboksylationu dimetylowego. Po nasyceniu argonem w typowy sposób ampulę szczelnie zakręcono. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 12 godzin, w 185 °C, co pozwoliło uzyskać 100% konwersję perylenu. Następnie oddestylowano nadmiarowy acetylenodikarboksylation pod zmniejszonym ciśnieniem za pomocą próżniowej wyparki, a pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując heksan jako eluent. Otrzymano produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen o czystości > 98%, z wydajnością 95%. Dane analityczne produktu były zgodne z literaturowymi [H. Hopff, H. R. Schweizer: Zur Kenntnis des Coronens. 2. Mitteilung. Dien-Anlagerungen in der Perylen- und Benzperylenreihe, Helv. Chim. Acta, 42, 2315–2533, (1959)], wobec czego zastosowano otrzymaną pochodną benzoperylenu do etapu drugiego.

b) etap drugi – synteza 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronenu.



a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 80 °C, 24 h

W szklanej szczelnie zakręcaniej fiolce, odizolowanej od dostępu światła, w atmosferze azotu, umieszczono 5 mmoli 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylenu otrzymanego w etapie pierwszym, 20 mmoli fluorku cezu, 50 ml mieszaniny stopionego sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1 : 1 objętościowo) oraz na końcu wkropiono 20 mmoli prekursora benzynu w postaci triflattu 2-trimetylosililofenylnu, w czasie jednej minuty (20 mmol/minutę). Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 80 °C w atmosferze azotu przez 24 godziny, następnie ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia i odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemyto trzykrotnie pentanem, następnie trzykrotnie wodą, a następnie poddano ją dalszemu oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych, gdzie fazę stacjonarną stanowił żel krzemionkowy, zaś fazę ruchomą mieszanina rozpuszczalników heksan : chlorek metylenu w stosunku objęto-

ściowym 3 : 1. W efekcie otrzymano oczyszczony produkt, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]kronen o czystości 95% (NMR) w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 35%. Strukturę produktu (jak dotąd nieopisanego) potwierdzono za pomocą analiz NMR oraz spektrometrii mas.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.00 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.96–8.91 (m, 2H), 8.71 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 6.3, 3.1 Hz, 2H), 4.33 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.39, 129.31, 128.69, 128.32, 127.77, 127.09, 126.23, 126.20, 124.58, 123.94, 123.82, 123.62, 122.06, 121.77, 121.37, 53.18.

HRMS EI MS: [M⁺] obliczone dla C₃₂H₁₈O₄: 466.1205, zmierzone: 466.1213.

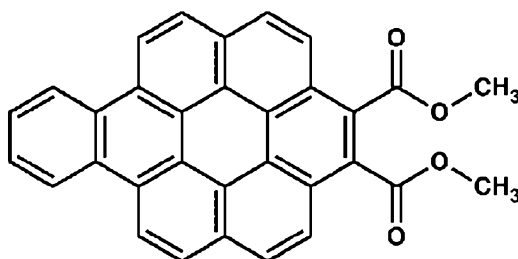
Produkt otrzymany sposobem według wynalazku, to jest 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]kronen, może znaleźć zastosowanie jako składnik warstw aktywnych w diodach luminescencyjnych lub w ogniwach słonecznych. Może też być prekursorem innych pochodnych kronenu – na przykład kronenu z grupami COOH (po hydrolizie) lub z motywem N-alkilimidowym – po imidyzacji.

Zastrzeżenia patentowe

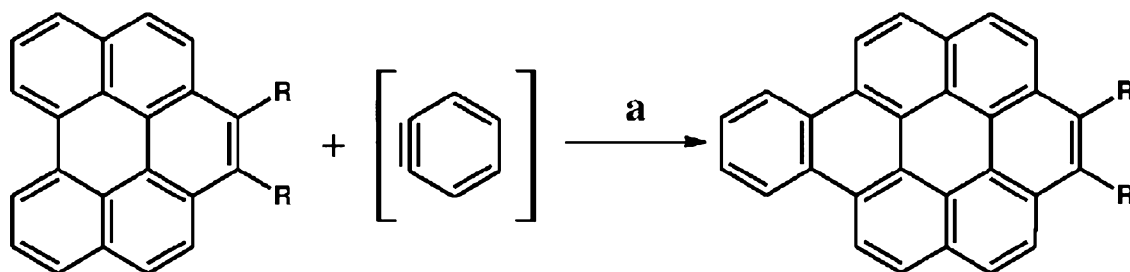
- 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]kronen, będący pochodną kronenu, przedstawiony wzorem 1.
- Sposób otrzymywania 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]kronenu przedstawionego wzorem 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie przeprowadza się proces cykloaddycji acetylenodikarboksylanu dimetylowego do wnęki perylenu, w taki sposób, że do reaktora wprowadza się, w atmosferze gazu obojętnego, perylen i dienofil w postaci acetylenodikarboksylanu dimetylowego, przy czym nadmiar dienofila jest co najmniej trzykrotny, korzystnie dziesięciokrotny, następnie reaktor zamyka się szczelnie, po czym zawartość reaktora ogrzewa się przez co najmniej 6, korzystnie przez 12 godzin, w temperaturze nie niższej niż 160°C, ale nie wyższej od temperatury rozkładu mieszaniny reakcyjnej, korzystnie w temperaturze 185°C, po czym oddestylowuje się nadmiarowy acetylenodikarboksylan pod zmniejszonym ciśnieniem w znany sposób, na przykład za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, a pozostałość poddaje się oczyszczaniu za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent niskowrzący nasycony węglowodór lub mieszaninę takich węglowodorów, a otrzymaną pochodną benzoperylenu stosuje się do etapu drugiego, to jest cykloaddycji benzyny do wnęki otrzymanego w etapie pierwszym 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny z następczą aromatyzacją powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru przez nadmiarowy benzen, w taki sposób, że do reaktora odizolowanego od dostępu światła wprowadza się 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen, mieszaninę stopionego sukcyronitrylu z 1,2-dimetoksyetanem w stosunku objętościowym mieszaniny od 3 : 1 do 1 : 3, korzystnie 1 : 1, w ilości od 5 do 20 ml, korzystnie 10 ml tej mieszaniny na 1 mmol 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny, oraz fluorek cezu jako reagent generujący aryn, w ilości fluorku od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny, następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się prekursor benzyny w postaci triflattu 2-trimetylosililofenylny w ilości od 2 do 8 mmoli, korzystnie 4 mmole na 1 mmol 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleny, po czym zawartość reaktora miesza się w temperaturze od 40 do 100°C, korzystnie 80°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez co najmniej 12 godzin, korzystnie przez 24 godziny, po czym, po zakończeniu reakcji cykloaddycji benzyny, chłodzi się zawartość reaktora do temperatury nie wyższej niż 50°C, korzystnie do temperatury otoczenia, korzystnie przez pozostawienie do ochłodzenia do wspomnianej temperatury i odparowuje lotne frakcje, korzystnie na próżniowej wyparce rotacyjnej, zaś pozostałość przemywa się kilka razy, korzystnie trzykrotnie, ciekłym nasyconym węglowodorem alifatycznym, następnie kilka razy, korzystnie trzykrotnie, wodą, po czym przeprowadza się dalsze oczyszczanie metodą chromatografii kolumnowej w układzie faz normalnych, gdzie faza stacjonarna to żel krzemionkowy, faza ruchoma to mieszanina rozpuszczalników, a mianowicie nasyconego, ciekłego węglowodoru, korzystnie heksanu z chlorkiem metylenu w stosunku objętościowym od 10 : 1 do 1 : 1, korzystnie 3 : 1.
- Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że w pierwszym etapie, jako niskowrzący nasycony węglowodór stosuje się heksan lub heptan.

4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że w drugim etapie, jako ciekły nasycony węglowodór alifatyczny stosuje się pentan lub heksan.
5. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon lub azot.
6. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że prekursor benzyny w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej poprzez wkraplanie z szybkością nie większą niż 20 mmoli na minutę, korzystnie 2 mmole na minutę.

Rysunki



Wzór 1



Schemat 1

R = COOCH₃; a = CsF, sukcyonitryl, 1,2-dimetoksyetan, 40-100 °C, co najmniej 12 h