

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 248109 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **446125**

(22) Data zgłoszenia: **2023.09.16**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2025.03.17 BUP 11/2025**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.10.20 WUP 42/2025**

(51) MKP:

C07D 309/38 (2006.01)

- (73) Uprawniony z patentu:
**UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
**STANISŁAW KROMPIEC, Gliwice, PL
MAREK MATUSSEK, Chorzów, PL
SŁAWOMIR KULA, Sosnowiec, PL
WITOLD IGNASIAK, Gliwice, PL
ANNA CHROBOK, Zbrosławice, PL
ALINA BRZĘCZEK-SZAFRAN, Radzionków, PL
ANGELIKA MIESZCZANIN, Katowice, PL**
- (74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak,
Dąbrowa Górnicza, PL**

(54) Tytuł:

3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on oraz sposób jego otrzymania

PL 248109 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on stanowiący pochodną 2-piranonu oraz sposób jego otrzymywania.

Zarówno pochodna 2-piranonu będąca przedmiotem wynalazku, jak i sposób jej otrzymywania nie są znane ze stanu techniki. Co prawda w literaturze opisano wiele pochodnych 2-piranonu (piran-2-onu), jednakże pochodne 3,6-dimetylo-5-arylo-4-aryloetynylo-2-piranonu, a nawet bardziej ogólnie, mianowicie 3,6-dialkilo-5-arylo-4-aryloetynylo-2-piranonu oraz 3,6-dialkilo-4-arylo-5-aryloetynylo-2-piranonu nie są znane wcale. Znany jest 3,4,6-trifenylo-5-fenyloetynylo-2-piranon [T. Yata, Y. Kita, Y. Nishimoto, M. Yasuda, Regioselective Synthesis of 5 Metalated 2 Pyrones by Intramolecular Oxymetalation of Carbonyl-ene-yne Compounds Using Indium Trihalide, *J. Org. Chem.*, 2019, 84(21), 14330–14341] oraz kilka 4,6-diarylo-5-aryloetynylo-3-aryloksykarbonylo-2-piranonów [X. Kong, G. Zhang, S. Yang, X. Liu, X. Fang, N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Umpolung of Alkynyl 1,2-Diketones, *Adv. Synth. Catak*, 2017, 359(16), 2729–2734]. Także różne metody syntezy tych związków, w tym metoda oparta na reakcji β -ketoestrów z acetylenami, czyli cykloaddycji [2 + 1 + 2+ 1] jest znana. Jednakże metoda zastosowana w niniejszym wynalazku dotyczy – w wersji znanej ze stanu techniki – reakcji z acetylenami, nie zaś ze sprzężonymi dipodstawionymi butadiynami [Y. Kuninobu, A. Kawata, M. Nishi, H. Takata, K. Takai, Rhenium- and manganese-catalyzed insertion of acetylenes into β -keto esters: synthesis of 2-pyranones, *Chem. Commun.*, 2008, 47, 6360–6362; Y. Kuninobu, H. Takata, A. Kawata, K. Takai, Rhenium-Catalyzed Synthesis of Multisubstituted Aromatic Compounds via C-C Single-Bond Cleavage, *Org. Lett.*, 2008, 10(14), 3133–3135; Y. Kuninobu, M. Nishi, S. S. Yudha, K. Takai, Manganese-Catalyzed Construction of Tetrasubstituted Benzenes from 1,3-Dicarbonyl Compounds and Terminal Acetylenes, *Org. Lett.*, 2008, 10(14), 3009–3011; Y. Kuninobu, M. Nishi, A. Kawata, H. Takata, Y. Hanatani, S. S. Yudha, A. Iwai, K. Takai, Rhenium- and Manganese-Catalyzed Synthesis of Aromatic Compounds from 1,3-Dicarbonyl Compounds and Alkynes, *J. Org. Chem.* 2010, 75(2), 334–341]. Co ciekawe, ważne i podnoszące wartość wynalazku to chemo- i regioselektywność reakcji prowadzącej do piranonu z motywem aryloetynylowym. Otóż reakcja zachodzi z udziałem tylko jednego potrójnego wiązania sprzężonego diynu, a ponadto powstaje tylko jeden regioizomer – z dwóch możliwych. Nie było to w żadnym razie oczywiste zważywszy na fakt, iż diyn jest układem sprzężonym.

Znaczenie 2-piranonów w syntezie organicznej, a także w farmacji jest bardzo duże i stale rosnące, gdy chodzi o syntezę organiczną, to należą one do tzw. „masked dienes” i są wykorzystywane w reakcjach cykloaddycji [4 + 2] z ekstruzją CO₂ do otrzymywania wielopodstawionych pochodnych benzenu i naftalenu [S. Krompiec, A. Kurpanik-Wójcik, M. Matussek, B. Gołek, A. Mieszczanin, A. Fijołek, Diels-Alder Cycloaddition with CO, CO₂, SO₂, or N₂ Extrusion: a Powerful Tool for Material Chemistry, *Mater.*, 2022, 15, 172, 1–149]. Ostatnie prace pokazują, iż tego rodzaju piranony będą atrakcyjne dla syntezy pochodnych naftalenu i antracenu zawierających motywy aryloetynylowe i arylowe w sąsiadujących ze sobą pozycjach [J. J. Zhang, M.-C. Tang, Y. Fu, K.-H. Low, J. Ma, L. Yang, J. J. Weigand, J. Liu, V. W.-W. Yam, X. Feng, One-Pot Synthesis of Boron-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons via 1,4-Boron Migration, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(6), 2833–2838; J.-J. Zhang, L. Yang, F. Liu, Y. Fu, J. Liu, A. A. Popov, J. Ma, X. Feng, A Modular Cascade Synthetic Strategy Toward Structurally Constrained Boron-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(49) 25695–25700; H. Yanai, O. Kobayashi, K. Takada, T. Isono, T. Satoh, and T. Matsumoto, Sequential Mukaiyama-Michael reaction induced by carbon acids, *Chem. Commun.*, 2016, 52(16), 3280–3283].

Z kolei aktywność biologiczna 2-piranonów, w tym wielu pochodzenia naturalnego, ma swoje odbicie w licznych zastosowaniach farmaceutycznych, w badaniach nad nowymi lekami [S. K. Avula, B. Das, R. Csuk, A. Al-Rawahi, A. Al-Harrasi, Recent Advances in the Stereoselective Total Synthesis of Natural Pyranones Having Long Side Chains, *Molecules*, 2020, 25(8), 1905, 1–34; S. Thimmarayaperumal, S. Shanmugam, Base-Promoted Selective Synthesis of 2H-Pyranones and Tetrahydronaphthalenes via Domino Reactions, *ACS Omega*. 2017, 2(8), 4900–4910.; F.V. Singh, S. Chaurasia, M.D. Joshi, A. K. Srivastava, A. Goel, Synthesis and in vivo antihyperglycemic activity of nature-mimicking furanyl-2-pyranones in STZ-S model, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, 2007, 17(9), 2425–2429; V. J. Ram, A. Goel, R. Pratap, Isolated Pyranones: Multifaceted Building Blocks for Molecular Diversity, 2022, Elsevier, ISBN-10: 0128212160; S. Krompiec, A. Kurpanik-Wójcik, M. Matussek, B. Gołek, A. Mieszczanin, A. Fijołek, Diels-Alder Cycloaddition with CO, CO₂, SO₂, or N₂ Extrusion: a Powerful Tool for Material Chemistry, *Materials*, 2022, 15(1), 172; L. Fields, W. R. Craig, C. A. Huffine, C. F. Allen, L. M. Bouthillette,

J. C. Chappell, J. T. Shumate, A. L. Wolfe, Short chain α -pyrones capable of potentiating penicillin g against *Pseudomonas aeruginosa*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2020, 30(16), 127301, 1–3; Z. S. Bhat, M. A. Rather, H. U. Lah, A. Hussain, M. Maqbool, S. K. Yousuf, Z. Jabeen, M. A. Wani, Z. Admad, In vitro bactericidal activity of 3-cinnamoyl-4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone (CHP) against drug-susceptible, drug-resistant and drug-tolerant isolates of *Mycobacterium tuberculosis*, *J. Glob. Antimicrob. Resist.*, 2020, 22, 57–62; L. Qin, K. Yong, X.-Y. Lian, Z. Zhang, New metabolites (\pm)-bacillipyrrrole a and bacillipyrazine a from the Mariana Trench-associated bacterium *Bacillus subtilis* SY2101, *Phytochem. Lett.*, 2022, 49, 79–82; S. Mishra, N. Parmar, P. Chandrakar, C.P. Sharma, S. Parveen, R.P. Vats, A. Seth, A. Goel, S. Kar, Design, synthesis, in vitro and in vivo biological evaluation of pyranone-piperazine analogs as potent antileishmanial agents, *Eur. J. Med. Chem.*, 2021, 221, 113516, 1–14].

Metoda syntezy według niniejszego wynalazku, prowadząca do finalnego produktu, nie jest oczywista, wymagała wykonania wielu badań, analiz wyników. Po pierwsze synteza piranonów jest znana, ale tylko dla acetylenów, nie dla sprzężonych diynów – co zaznaczono powyżej. Po drugie nie było wiadomym, czy reakcja będzie przebiegać chemo- i regioselektywnie – należało to sprawdzić eksperymentalnie. Zatem koniecznym było: a) znalezienie odpowiednich proporcji molowych reagentów; b) dobranie właściwych warunków reakcji; c) opracowanie metody wydzielenia finalnego produktu. Testowano także różne rodzaje sit molekularnych różniące się wielkością kanałów, między innymi 3 Å, 4 Å, 5 Å. Sita molekularne są bardzo ważnym składnikiem mieszaniny reakcyjnej – w trakcie badań stwierdzono, iż rozmiary porów zasadniczo wpływają na wynik reakcji.

Celem twórców niniejszego wynalazku było zaprojektowanie nowej pochodnej 2-piranonu, to jest 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-onu oraz efektywnego sposobu jego otrzymywania. Tytułowy piranon stwarza nowe możliwości w syntezie organicznej dzięki obecności potrójnego wiązania, a mianowicie może on być łatwo wykorzystany w takich, dalszych ekspansjach struktury jak cykloaddycja, trimeryzacja. Ponadto, obecność atomów bromu stwarza nowe, wręcz nieograniczone możliwości dalszej funkcjonalizacji – via aminowanie, arylowanie, alkoksylowanie. Z kolei sposób otrzymywania jest prosty, chemo- i regioselektywny co czyni całe rozwiązanie szczególnie atrakcyjnym dla syntezy organicznej, zwłaszcza układów poliaromatycznych – via cykloaddycja z ekstruzją CO₂, dalej cykloizomeryzacja.

Istotę wynalazku stanowi 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on przedstawiony wzorem 1, będący nową pochodną 2-piranonu.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-onu przedstawionego wzorem 1, polegający na tym, że do reaktora wprowadza się 2-metyloacetylooctan etylu, a na 1 mmol tego związku dodaje się: od 1 do 5, korzystnie 1,2 mmol 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadienu, od 25 do 250, korzystnie 50 mg sit molekularnych, od 0,01 do 0,1, korzystnie 0,05 mmol katalizatora, to jest dimeru bromo-tri(karbonyl)-(tetrahydrofuran)renu(I) [ReBr(CO)₃(THF)]₂, i od 1 do 20, korzystnie 2 ml niskowrzącego alkilobenzenu, po czym, po zamknięciu reaktora, powstającą mieszaninę reakcyjną miesza się i równocześnie ogrzewa się w temperaturze od 120 do 200°C, korzystnie 180°C, przez czas od 1 do 120 godzin, korzystnie przez 48 godzin, a następnie z mieszaniny poreakcyjnej odparowuje się lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, zaś surowy produkt wydziela się z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę niskowrzący, nasycony węglowodór – niskowrzący ester, w proporcjach objętościowych od 20:1 do 1:20, korzystnie 5:1, po czym korzystnie surowy produkt oczyszcza się przeprowadzając ponowny proces chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę niskowrzący, nasycony węglowodór – niskowrzący ester, w proporcjach objętościowych od 20:1 do 1:20, korzystnie 5:1, otrzymując produkt o czystości > 98%, z wydajnością do 81%.

Korzystnie, jako reaktor stosuje się reaktor odpowiedni do prowadzenia reakcji z nadciśnieniem do 5 atmosfer.

Korzystnie, jako reaktor stosuje się zakręcaną szklaną fiolkę reakcyjną.

Korzystnie, jako reaktor stosuje się reaktor stalowy.

Korzystnie, proces ogrzewania mieszaniny reakcyjnej prowadzi się na łaźni olejowej albo w termostatowanej łaźni elektrycznej.

Korzystnie, jako sita molekularne stosuje się sita MS 3 Å lub MS 5 Å lub najkorzystniej MS 4 Å.

Korzystnie, jako niskowrzący alkilobenzen stosuje się toluen albo ksylen.

Korzystnie, etap mechanicznego mieszania składników realizuje się za pomocą mieszadła magnetycznego albo mechanicznego.

Korzystnie, jako eluent stosuje się mieszaninę heksan : octan etylu.

Strukturę pochodnej 2-piranonu według wynalazku przedstawia wzór 1, natomiast sposób jej otrzymywania pokazano na schemacie 1, gdzie: a = $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, sita molekularne, rozpuszczalnik, od 120 do 200°C, od 1 do 120 h.

Sposób otrzymywania 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-onu według wynalazku przedstawiają poniższe przykłady.

Przykład 1.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadienu, 100 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, oraz 4 ml toluenu. Po zakręceniu fiołki powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 98% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 81%.

HRMS EI MS, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2$ $[\text{MH}^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,57 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,40 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,93 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 2.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadienu, 100 mg sit molekularnych MS 3 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, oraz 4 ml toluenu. Po zakręceniu fiołki powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 98% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 60%.

HRMS EI MS, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2$ $[\text{MH}^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,57 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,40 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,93 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 3.

W stalowym reaktorze odpornym na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadienu, 100 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, oraz 4 ml toluenu. Reaktor zamknięto, a powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 98% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 81%.

HRMS EI MS, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2$ $[\text{MH}^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,57 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,40 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,93 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 4.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 100 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})_2]$, oraz 4 ml ksyłenu. Po zakręceniu fiołki powstała mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 97% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 77%.

HRMS EI MS, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2$ $[\text{MH}^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 5.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 100 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})_2]$, oraz 6 ml toluenu. Po zakręceniu fiołki powstała mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ eter naftowy : octan propylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 97% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 73%.

HRMS EI MS, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2$ $[\text{MH}^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 6.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 120 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})_2]$, oraz 4 ml toluenu. Po zakręceniu fiołki powstała mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 200°C, przez 1 godzinę. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 96% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 55%.

HRMS EI MS, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2$ $[\text{MH}^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 7.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 100 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})_2]$, oraz 4 ml toluenu. Po zakręceniu fiołki powstała mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 120°C, przez 120 godzin. Po tym czasie

z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 96% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 50%.

HRMS EI MS, $C_{21}H_{15}O_2Br_2$ $[MH^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7,57 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,40 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,93 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 8.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 100 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[ReBr(CO)_3(THF)]_2$, oraz 4 ml toluenu. Po zakręceniu fiołki powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 20 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 97% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 75%.

HRMS EI MS, $C_{21}H_{15}O_2Br_2$ $[MH^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7,57 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,40 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,93 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 9.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 100 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[ReBr(CO)_3(THF)]_2$, oraz 20 ml toluenu. Po zakręceniu fiołki powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 1 : 20. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 96% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 70%.

HRMS EI MS, $C_{21}H_{15}O_2Br_2$ $[MH^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7,57 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,40 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6,93 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 10.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,72 g (2,0 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 50 mg sit molekularnych MS 4 Å, 17 mg (0,02 mmol) katalizatora, to jest $[ReBr(CO)_3(THF)]_2$, oraz 2 ml toluenu. Po zakręceniu fiołki powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 96% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 45%.

HRMS EI MS, $C_{21}H_{15}O_2Br_2$ $[MH^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 11.

W zakręcanej, szklanej fiolce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 3,60 g (10 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 500 mg sit molekularnych MS 4 Å, 169 mg (0,2 mmol) katalizatora, to jest $[ReBr(CO)_3(THF)]_2$, oraz 40 ml toluenu. Po zakręceniu fiolki powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 98% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 80%.

HRMS EI MS, $C_{21}H_{15}O_2Br_2$ $[MH^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 12.

W stalowym reaktorze odpornym na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 100 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[ReBr(CO)_3(THF)]_2$, oraz 4 ml toluenu. Po zamknięciu reaktora mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem mechanicznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 98% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 81%.

HRMS EI MS, $C_{21}H_{15}O_2Br_2$ $[MH^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 13.

W stalowym reaktorze odpornym na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 500 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[ReBr(CO)_3(THF)]_2$, oraz 20 ml toluenu. Po zamknięciu reaktora mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem mechanicznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 98% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 51%.

HRMS EI MS, $C_{21}H_{15}O_2Br_2$ $[MH^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 14.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 100 mg sit molekularnych MS 5 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, oraz 4 ml toluenu. Po zakręceniu fiołki powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Surowy produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości > 98% otrzymano po ponownej chromatografii surowego produktu w warunkach jak dla wydzielania surowego produktu i z wydajnością 59%.

HRMS EI MS, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2$ $[\text{MH}^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

Przykład 15.

W zakręcanej, szklanej fiołce reakcyjnej odpornej na nadciśnienie do 5 atm umieszczono 0,29 g (2,0 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu, 0,86 g (2,4 mmol) 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, 100 mg sit molekularnych MS 4 Å, 84 mg (0,1 mmol) katalizatora, to jest $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, oraz 4 ml toluenu. Po zakręceniu fiołki powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano mechanicznie, mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 180°C, przez 48 godzin. Po tym czasie z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej uzyskując stałą pozostałość. Oczekiwany produkt wydzielono z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent układ heksan : octan etylu w proporcjach objętościowych 5 : 1. Finalnie, otrzymano 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on o czystości 91% i z wydajnością 86%.

HRMS EI MS, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2$ $[\text{MH}^+]$ obliczono: 456,9439, otrzymano 456,9441; NMR: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,10 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 162,72, 155,87, 135,35, 134,14, 133,07, 132,06, 131,89, 131,55, 124,64, 124,35, 122,32, 120,37, 117,25, 104,38, 85,74, 18,40, 15,36.

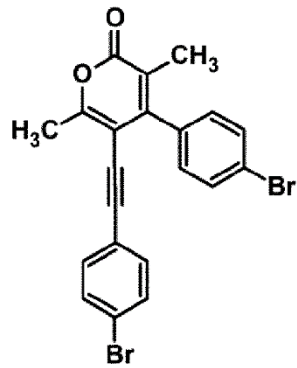
Pochodna otrzymana sposobem według wynalazku może być wykorzystana do syntezy pochodnych naftalenu, antracenu, fenantrenu i funkcjonalizowanych nanografenów via cykloaddycja aryńców, co jest znane dla prostych piranonów. Pochodne ww. układów poliaromatycznych otrzymane z pomocą 2-piranonu zawierającego ugrupowanie aryloetynyłowe będą szczególnie atrakcyjne dla dalszej pi-ekspansji układu. Mianowicie, dzięki obecności w pozycjach sąsiednich motywu aryłowego i aryloetynyłowego będą mogły być poddane katalitycznej reakcji cykloaromatyzacji – i tym samym dalszej pi-ekspansji [H.M. Bergman, D.D. Beattie, G.R. Kiel, R.C. Handford, Y. Liu, T.D. Tilley, A sequential cyclization/p-extension strategy for modular construction of nanographenes enabled by stannole cycloadditions, *Chem. Sci.*, 2022, 13, 5568–5573; A.S. Pankova, A.N. Shestakov, M.A. Kuznetsov, Cyclization of ortho-ethynylbiaryls as an emerging versatile tool for the construction of polycyclic arenes, *Russ. Chem. Rev.*, 2019, 88(6), 594–643]. Związki poliaromatyczne są dziś podstawą organicznej elektroniki – zainteresowanie nimi stale rośnie. Ponadto, obecność atomów bromu umożliwi dalszą funkcjonalizację – po etapach cykloaddycji aryńca i dalej cykloizomerizacji. Sprzęganie lub aminowanie, czyli wymiana atomów bromu na grupy alkilowe, aryloetynyłowe lub dialkiloaminowe to przykładowe możliwości dalszych funkcjonalizacji.

Zastrzeżenia patentowe

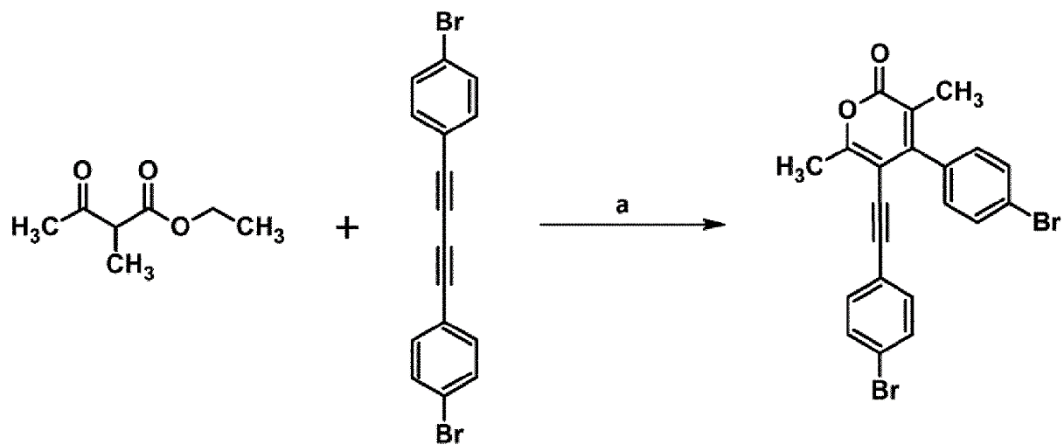
1. 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-on przedstawiony wzorem 1.
2. Sposób otrzymywania 3,6-dimetylo-4-(p-bromofenylo)-5-(p-bromofenyloetynylo)-piran-2-onu przedstawionego wzorem 1 **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się 2-metyloacetylooctan etylu, a na 1 mmol tego związku dodaje się: od 1 do 5, korzystnie 1,2 mmol 1,4-bis(p-bromofenylo)-1,3-butadiynu, od 25 do 250, korzystnie 50 mg sit molekularnych, od 0,01 do

- 0,1, korzystnie 0,05 mmol katalizatora, to jest dimeru bromo-tri(karbonyl)-(tetrahydrofuran)renu(I), i od 1 do 20, korzystnie 2 ml niskowrzącego alkilobenzenu, po czym, po zamknięciu reaktora, powstałą mieszaninę reakcyjną miesza się i równocześnie ogrzewa się w temperaturze od 120 do 200°C, korzystnie 180°C, przez czas od 1 do 120 godzin, korzystnie przez 48 godzin, a następnie z mieszaniny poreakcyjnej odparowuje się lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, zaś surowy produkt wydziela się z pozostałości za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę niskowrzący, nasycony węglowodór – niskowrzący ester, w proporcjach objętościowych od 20:1 do 1:20, korzystnie 5:1, po czym korzystnie surowy produkt oczyszcza się przeprowadzając ponowny proces chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę niskowrzący, nasycony węglowodór – niskowrzący ester, w proporcjach objętościowych od 20:1 do 1:20, korzystnie 5:1.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako reaktor stosuje się reaktor wytrzymały na nadciśnienie do 5 atmosfer.
 4. Sposób według zastrz. 2 lub 3 **znamienny tym**, że jako reaktor stosuje się zakręcaną szklaną fiolkę reakcyjną.
 5. Sposób według zastrz. 2 lub 3 **znamienny tym**, że jako reaktor stosuje się reaktor stalowy.
 6. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że proces ogrzewania mieszaniny reakcyjnej prowadzi się na łaźni olejowej albo w termostатовanej łaźni elektrycznej.
 7. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako sita molekularne stosuje się sita MS 3 Å lub MS 5 Å lub najkorzystniej MS 4 Å.
 8. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako niskowrzący alkilobenzen stosuje się toluen albo ksylen.
 9. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że etap mechanicznego mieszania składników realizuje się za pomocą mieszadła magnetycznego albo mechanicznego.
 10. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako eluent stosuje się mieszaninę heksan : octan etylu.

Rysunki



Wzór 1



Schemat 1.