



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.73 (P. 167524)

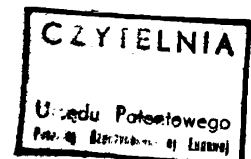
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1978

MKP C07d 15/04

Int. Cl.²
C07D 319/06



Twórca wynalazku: Grzegorz Gryniewicz

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii
Organicznej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych 1,3-dioksanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych 1,3-dioksanu o wzorze ogólnym 1, w którym R i R₁ są jednakowe i oznaczają grupy metylowe lub R i R₁ są różne i jeden z podstawników oznacza atom wodoru a drugi grupę fenyłową.

Wymienione pochodne 1,3-dioksanu są związkami nowymi. Stanowią one półprodukty do syntezy ośmiowęglowych cukrów zawierających funkcję azotową w pozycji 6 w określonej konfiguracji przestrzennej względem grup hydroksylowych.

Sposobem według wynalazku związki o wzorze 1, w których R i R₁ mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się przez poddanie reakcji związku o wzorze 2 ze związkiem o wzorze R' CR'' (OCH₃)₂, w którym R' i R'' są jednakowe i oznaczają grupy metylowe, lub w którym R' oznacza grupę fenyłową, a R'' atom wodoru, w obecności katalizatora kwasowego, ewentualnie w rozpuszczalniku takim jak dwumetyloformamid. Jak wynika z definicji związku o wzorze R' CR'' (OCH₃)₂ do reakcji z diolem wprowadza się acetal (α, α-dwumetoksytoluen) lub ketal (2,2-dwumetoksypropan).

Otrzymane sposobem według wynalazku izomeryczne związki o wzorze 1, w którym R i R₁ mają wyżej podane znaczenie rozdziela się na poszczególne diastereoizomery w znany sposób, np. przez chromatografowanie.

Przykład I. 1,0 g 1-/2-furylo-/2-nitrobutandiolu-1,3 rozpuszczono w 5 ml bezwodnego dwumetyloformamidu, dodano 1 ml α, α-dwumetoksytoluenu

2

i kryształek kwasu p-toluenosulfonowego, a następnie umieszczono w wyparce obrotowej i ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 60°. Do mieszaniny reakcyjnej dodano kroplę trójetyloaminy i 200 ml wody a następnie ekstrahowano 6 razy po 20 ml eteru. Połączone warstwy eterowe suszono siarczanem magnezu i po przesączeniu odparowano, otrzymując 0,8 g (wydajność 55,5%) mieszaniny trzech diastereoizomerycznych dioksanów łatwo dzielących się na płycie z silikazelem w układzie ligroina — octan etylu 4 : 1. Przy pomocy chromatografii kolumnowej otrzymano każdy z izomerów w stanie czystym i na podstawie analizy widm MRJ przypisano im następujące konfiguracje:

1) r-2-fenilo-cis-4-metylo-cis-5-nitro-cis-6-/2-furylo-/dioksan-1,3 o R_F=0,28 (ligroina octan etylu 4 : 1) i temperaturze topnienia 186° (główny składnik)

2) r-2-fenilo-cis-4-metylo-cis-5-nitro-trans-6-/2-furylo-/dioksan-1,3 o R_F=0,44 i temperaturze topnienia 88°.

3) r-2-fenilo-cis-4-metylo-trans-5-nitro-cis-6-/2-furylo) dioksan-1,3 o R_F=0,62 i temperaturze topnienia 170°. Charakterystyczne wartości przesunięć chemicznych (δ) i stałych sprzężenia oraz wyniki analizy elementarnej dla poszczególnych izomerów podano poniżej. Widma MRJ wykonano na aparacie „Jeol” 100 MHz w roztworach CDCl₃.

	H ₂	H ₄	H ₅	H ₆	J _{4,5}	J _{5,6}
1)	5,83 δ	4,42 δ	4,92 δ	5,36 δ	2,8 Hz	2,7 Hz

2) 6,03	4,76	5,07	5,84	3,0	1,5
3) 5,92	4,50	4,90	5,45	9,5	10,0

Analiza elementarna dla $C_{15}H_{15}O_5N$

	C	H	N
obliczono:	62,28%	5,23%	4,84%
znaleziono: 1)	61,82%	5,15%	4,50%
2)	62,27%	5,23%	4,59%
3)	61,82%	5,18%	4,30%

Przykład II. 0,2 g 1-/2-furylo-/2-nitrobutan-diołu-1,3 rozpuszczono w 1 ml 2,2-dwumetoksypropanu, dodano 10 mg kwasu p-toluenosulfonowego i pozostawiono na noc w temperaturze pokojowej. Następnie dodano kroplę trójetylaminy, odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i chromatografowano na żelu krzemionkowym w układzie benzen-octan etylu 9:1. Połączone frakcje o $R_F=0,5-0,6$ (ligroina — octan etylu 4:1) odparowano otrzymując 150 mg (62% wydajności) mieszaniny trzech diastereoizomerycznych 2,2,4-trójmetylo-5-nitro-6-/2-furylo-/dioksanów-1,3

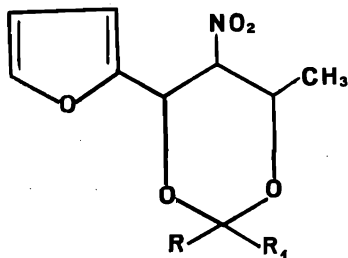
	C	H	N
Analiza: dla $C_{11}H_{15}O_5N$ obliczono	54,76%	6,27%	5,81%
znaleziono	54,40%	6,30%	5,71%

Charakterystyczne wartości przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia dla poszczególnych izomerów w widmach NMR zarejestrowanych w deuterobenzenie podane są poniżej.

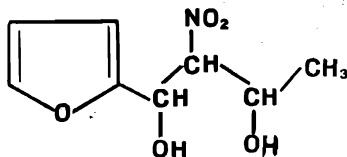
	H_4	H_5	H_6	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$
1) 4,31 δ	4,63 δ	7,14 δ	9,50 Hz	10,75 Hz	
2) 4,40	4,55	5,13	8,0	5,25	
3) 3,94	4,97	5,61	5,75	9,50	

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych pochodnych 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym R i R_1 są jednakowe i oznaczają grupy metylowe lub R i R_1 są różne i jeden z podstawników oznacza atom wodoru a drugi grupę fenyłową, **znamienny tym**, że związek o wzorze 2 poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze $R'CR''(OCH_3)_2$, w którym R' i R'' są jednakowe i oznaczają grupy metylowe, lub w którym R' oznacza grupę fenyłową a R'' atom wodoru, w obecności katalizatora kwasowego, ewentualnie w rozpuszczalniku takim jak dwumetyloformamid.



wzór 1



wzór 2