



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239405

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 307/58

(22) Přihlášeno 05 09 83
(21) (PV 6460-83)

(40) Zveřejněno 19 11 84

(45) Vydáno 16 04 87

(75)

Autor vynálezu

JONAS JAROSLAV RNDr. CSc., BRNO

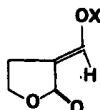
(54) Způsob přípravy sulfonátů a karboxylátů (E)-3-(hydroxymethylen)di-
hydro-2(3H)-furanonu

Předmětem vynálezu je způsob přípravy sulfonátů a karboxylátů (E)-3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)-furanonu. Sulfonáty a karboxyláty (E)-3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)-furanonu se podle vynálezu připravují tak, že se na sodnou sůl 3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)-furanonu působí chloridy nebo bromidy nebo anhydridy karboxylových nebo sulfonových kyselin v roztoku za katalysy organické dusíkaté báze jako terciárního aminu, pyridinu, chinolinu spod. Sulfonáty a karboxyláty (E)-3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)-furanonu jsou reaktivní sloučeniny s rozsáhlým syntetickým využitím; některé z nich mají protinádorové účinky.

Vynález se týká způsobu přípravy sulfonátů a karboxylátů (E)-3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)-furanonu.

Sulfonáty a karboxyláty (E)-3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)furanonu jsou reaktivní sloučeniny s rozsáhlým syntetickým využitím, mezi nimiž jsou látky s protinádorovou aktivitou. V literatuře popsané přípravy těchto látek jsou buď zdlouhavé nebo neposkytují výtěžky nad 50 %, nebo vedou ke směsi (E)- a (Z)- isomerů, které je nutno pracně dělit.

Podle vynálezu byly nalezeny přípravy sulfonátů a karboxylátů (E)-3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)-furanonu obecného vzorce I



kde X značí acetyl, mono- až trichloracetyl, mono- až tribromacetyl, trifluoracetyl, propenyl, butyryl, isobutyryl, cyklohexankarbonyl, 1-adamantankarbonyl, benzoyl, 4-nitrobenzoyl, 4-fluorbenzoyl, 4-chlorbenzoyl, 4-brombenzoyl, fenylacetyl, methansulfonyl, trifluormethansulfonyl, bensensulfonyl, 4-toluensulfonyl, 4-brombensensulfonyl, 1-naftalensulfonyl nebo 2-naftalensulfonyl, které jsou jednoduché a poskytují za krátký reakční čas vysoké výtěžky konfiguračně čistých produktů. Sloučeniny obecného vzorce I lze připravit reakcí sodné soli 3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)-furanonu s chloridy nebo bromidy nebo anhydridy karboxylových nebo sulfonových kyselin v roztoku za katalýzy organické dusíkaté báze, jako terciárního aminu, pyridinu chinolinu apod.

P ř í k l a d 1

Sodná sůl 3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)-furanonu (2,8 g) byla rozpuštěna v 30 ml vody se 2 g triethylaminu nebo 1,6 g pyridinu, k roztoku bylo přidáno 60 ml acetonu a poté za míchání 0,02 molu chloridu nebo bromidu nebo anhydridu karboxylové nebo sulfonové kyseliny, v případě kapalin bez rozpouštědla, v případě pevných látek v roztoku ve směsi aceton - voda (2:1). Po 30 minutách za teploty místnosti byly ze směsi izolovány čisté odpovídající sulfonáty nebo karboxyláty (E)-3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)-furanonu obecného vzorce I.

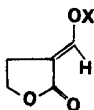
Takto byly připraveny:

- 1a) (E)-3-(acetoxymethylen)dihydro-2(3H)-furanon (látka obecného vzorce I, kde X značí CH_3CO), teplota tání 40,5 až 41,5 °C, ve výtěžku 75 %;
- 1b) (E)-3-(benzoyloxymethylen)dihydro-2(3H)-furanon (látka obecného vzorce I, kde X značí $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), teplota tání 151 až 152 °C, ve výtěžku 95 %;
- 1c) (E)-3-(fenylacetoxymethylen)dihydro-2(3H)-furanon (látka obecného vzorce I, kde X značí $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}$), teplota tání 76 až 77 °C, ve výtěžku 83 %;
- 1d) (E)-3-(methansulfonyloxymethylen)dihydro-2(3H)-furanon (látka obecného vzorce I, kde X značí CH_3SO_2), teplota tání 119 až 120,5 °C, ve výtěžku 80 %;
- 1e) (E)-3-(trifluormethansulfonyloxymethylen)dihydro-2(3H)-furanon (látka obecného vzorce I, kde X značí CF_3SO_2), teplota tání 41 až 42 °C, ve výtěžku 90 %;

- 1f) (E)-3-(benzensulfonyloxymethylen)dihydro-2(3H)-furanon (látka obecného vzorce I, kde X značí $C_6H_5SO_2$), teplota tání 82,5 až 83,5 °C, ve výtěžku 76 %;
- 1g) (E)-3-(4-toluensulfonyloxymethylen)dihydro-2(3H)-furanon (látka obecného vzorce I, kde X značí $4-CH_3C_6H_4SO_2$), teplota tání 116,5 až 117,5 °C, ve výtěžku 90 %;
- 1h) (E)-3-(2-naftalensulfonyloxymethylen)dihydro-2(3H)-furanon (látka obecného vzorce I, kde X značí $2-C_{10}H_7SO_2$), teplota tání 105 až 106 °C, ve výtěžku 93 %.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy sulfenátů a karboxylátů (E)-3-(hydroxymethylen)dihydro-2(3H)-furanonu obecného vzorce I



(I)

kde X značí acetyl, mono- až trichloracetyl, mono- až tribromacetyl, trifluoracetyl, propionyl, butyryl, isobutyryl, cyklohexanarbonyl, 1-adamantanarbonyl, benzoyl, 4-nitrobenzoyl, 4-fluorbenzoyl, 4-chlorbenzoyl, 4-brombenzoyl, fenylacetyl, methansulfonyl, trifluormethansulfonyl, benzensulfonyl, 4-toluensulfonyl, 4-brombensulfonyl, 1-naftalensulfonyl nebo 2-naftalensulfonyl, vyznačený tím, že se na sodnou sůl 3-(hydroxymethylen)dihydro-2(2H)-furanonu působí chloridy nebo bromidy nebo anhydridy odpovídajících karboxylových nebo sulfenových kyselin v roztoku za katalýzy organické dusíkaté báze, jako terciárního aminu, pyridinu nebo chinolinu.