

**REGIO AND STEREOSPECIFIC DEPROTONATION OF EPOXY  
ESTERS ON ANTHRACENE-ADDUCTS AND THERMAL  
REARRANGEMENT OF VINYL CYCLOPROPANES**

**RUJEE LORPITTHAYA**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
(ORGANIC CHEMISTRY)  
FACULTY OF GRADUATE STUDIES  
MAHIDOL UNIVERSITY  
2005**

**ISBN 974-04-6667-2  
COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY**

การดั่งโปรตอนในทิศทางและสเตอริโอที่จำเพาะของสารอีพอกซีที่อนุพันธ์บนแอนทราซีน-แอคตักส์ และการจัดเรียงตัวใหม่โดยใช้ความร้อนของไวนิลไซโคลโพรเพน (REGIO AND STEREOSPECIFIC DEPROTONATION OF EPOXY ESTERS ON ANTHRACENE-ADDUCTS AND THERMAL REARRANGEMENT OF VINYL CYCLOPROPANES)

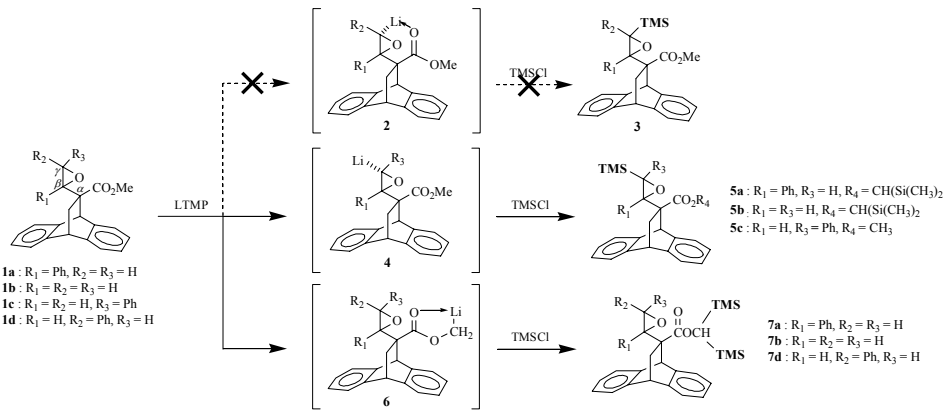
รู่จี หล่อพิทยา 4536958 SCOC / M

วท.ม. (เคมีอินทรีย์)

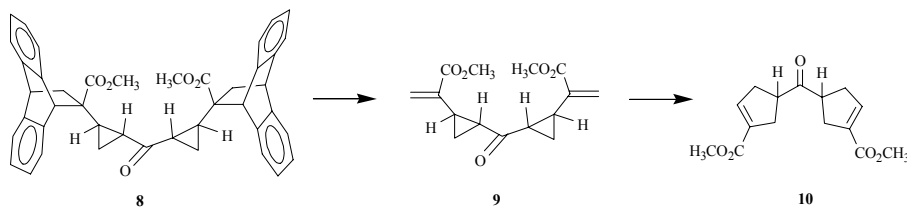
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ชวลีวัลย์ ราษฎร์วิรุฬห์กิจ, ปร.ด., เทียนทอง ทองพันชั่ง, ปร.ด.

บทคัดย่อ

อีพอกไซด์ที่มีโปรตอนอยู่ตำแหน่งแกมม่ากับหมู่เอสเทอร์ **1(a-d)** ถูกสังเคราะห์ขึ้น เพื่อศึกษาขอบเขตและข้อจำกัดของการเกิดอีพอกไซด์บนแอนไอออน จากผลการศึกษา ไม่พบตัวกลาง **2** ที่มีความเสถียรจากการเคลื่อนที่ระหว่างลิเทียมและหมู่เอสเทอร์ในวงหอคอดอม แต่เกิดการดั่งโปรตอนตำแหน่งแกมม่าในด้านที่มีความกะกะนั้นน้อยกว่าให้ได้สาร *ทรานส์*-ไซลิอีพอกไซด์ **5(a-c)** ผ่านตัวกลาง **4** เป็นที่น่าสนใจว่า การดั่งโปรตอน 2 ตัวที่หมู่เอสเทอร์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ไซลิอีพอกไซด์ **7(a, b, d)** ผ่านตัวกลาง **6** ที่มีลิเทียมแบบวงหอคอดอม การดั่งโปรตอนของสารอีพอกซีอนุพันธ์ที่มีหมู่ฟีนิลที่ตำแหน่งแกมม่า **1(c-d)** แสดงให้เห็นว่าปัจจัยทางสเตอริกของหมู่เอทธานแอนทราซีนมีบทบาทสำคัญ



ศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์บิสไวนิลไซโคลโพรเพน **9** โดยผ่านปฏิกิริยาริโตรีดส์-อัลเดอร์ของสารไซโคลโพรเพน-แอนทราซีนแอคตักส์ **8** และศึกษาการจัดเรียงตัวใหม่ของบิสไวนิลไซโคลโพรเพน **9** ไปเป็นอนุพันธ์ของไซโคลเพนทีน **10** กลไกการจัดเรียงตัวใหม่เกิดแบบลำดับขั้นตอนผ่านตัวกลางเรดิคัล



REGIO AND STEREOSPECIFIC DEPROTONATION OF EPOXY ESTERS ON ANTHRACENE-ADDUCTS AND THERMAL REARRANGEMENT OF VINYL-CYCLOPROPANES.

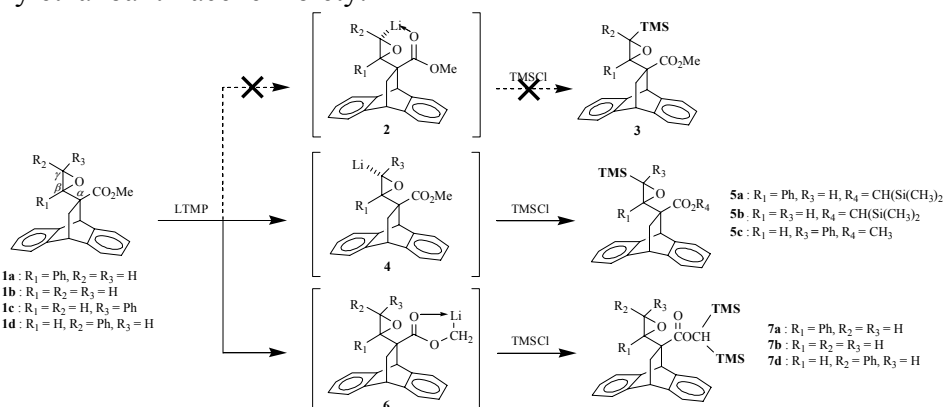
RUJEE LORPITTHAYA 4536958 SCOC / M

M.Sc. (ORGANIC CHEMISTRY)

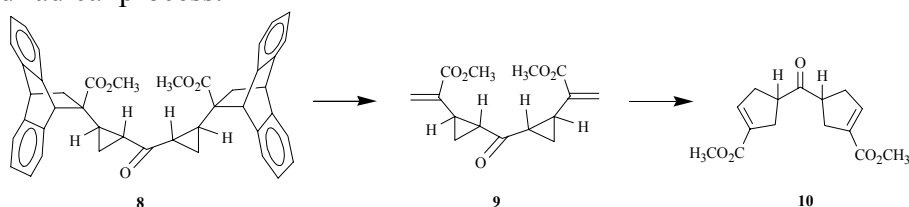
THESIS ADVISORS: SHULEEWAN RAJVIROONGIT, Ph.D., TIENTHONG THONGPANCHANG, Ph.D.

ABSTRACT

Epoxides having a  $\gamma$ -proton to an ester group **1(a-d)** were synthesized to investigate the scope and limitation for the generation of oxiranyl anions. Intermediate **2**, which would be stabilized by chelation between lithium and ester group in the form of a six-membered was not observed. A less sterically hindered  $\gamma$ -proton was deprotonated to obtain *trans*-silyl epoxides **5(a-c)** via intermediate **4**. Interestingly, two protons at the ester moiety were deprotonated to give disilyl oxirane products **7(a, b, d)** via a five-membered chelation **6**. The deprotonation of epoxy esters possessing a  $\gamma$ -phenyl stabilizing group **1(c-d)** suggested the important role of the steric factor from the bulky ethanoanthracene moiety.



A new synthetic pathway to *bis*-vinylcyclopropanes **9** via retro Diels-Alder reaction of the cyclopropane-anthracene adducts **8** was demonstrated. This methodology was extended to study the rearrangement of *bis*-vinylcyclopropanes **9** to cyclopentenes **10**. The mechanism for rearrangement was explained in terms of a stepwise diradical process.



KEY WORDS:  $\gamma$ -DEPROTONATION / OXIRANYL ANION / FIVE-MEMBERED CYCLIC CHELATION / PYROLYSIS / VINYL-CYCLOPROPANE / CYCLOPENTENE

207 P. ISBN 974-04-6667-2