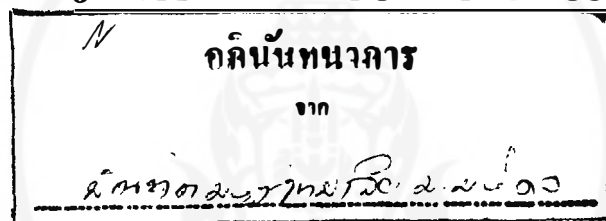




21 DEC 1992

**1-LITHIO-2,2-DIPHENOXY-
1-PHENYLSULFONYLCYCLOPROPANE AS β -LITHIO
ACRYLATE SYNTHON**

JANTIMA RATCHATAPHUSIT



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
(ORGANIC CHEMISTRY)

IN
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY

Copyright by Mahidol University
1992

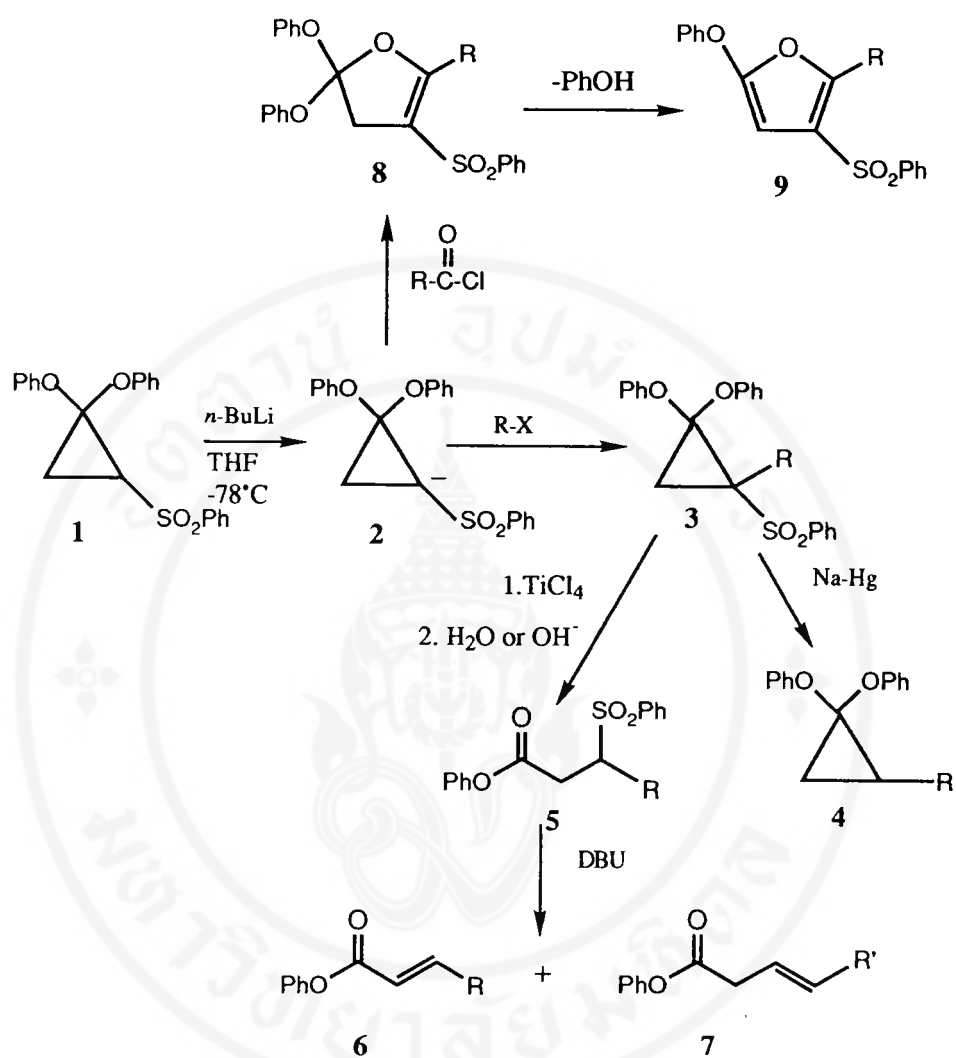
20952

ชื่อวิทยานิพนธ์	การใช้ 1-Lithio-2,2-Diphenoxy-1-Phenylsulfonylcyclopropane เป็น β -Lithio Acrylate Synthone
ผู้วิจัย	จันทิมา รัชตฤทธิศ
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (อินทรีย์เคมี)
คณะกรรมการผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	มนัส พรหมโคตร Dr.rer.nat. วิชัย รวีตระกูล Ph.D. ประทุมรัตน์ ตูจินคา Ph.D.
วันที่สำเร็จการศึกษา	15 ตุลาคม พ.ศ.2535

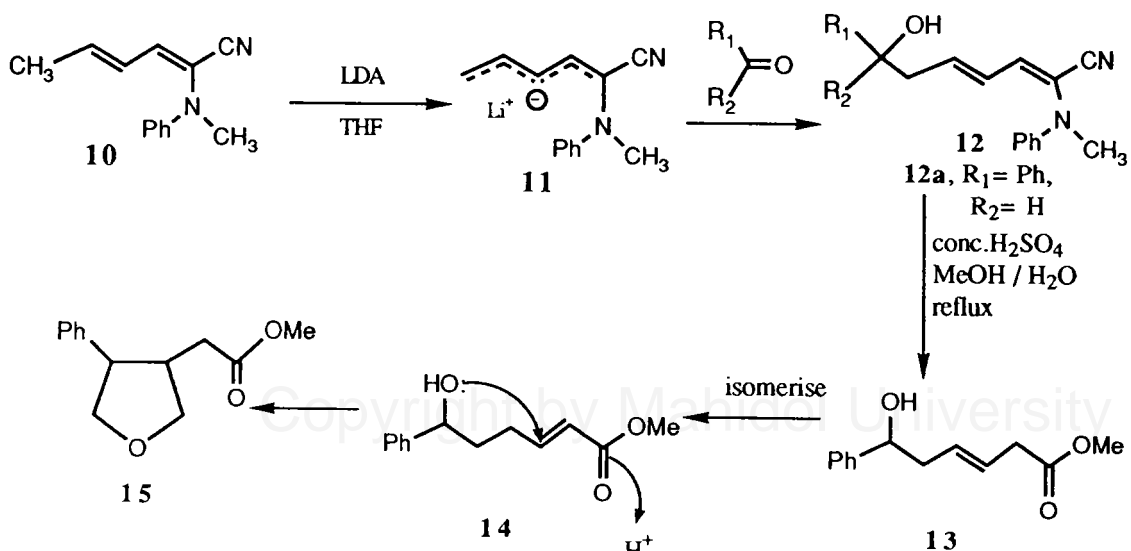
บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาของแอลฟา-ซัลโฟนิลคาร์เบนอออน 2 กับ อัลคิลเฮไลต์ได้ ซัลโฟน 3 เมื่อไฮโครไลต์ด้วย คิตาเนียม(IV) คลอไรด์ ไดเบต้า-ซัลโฟเนสเตอร์ 5 และ ถูกขจัดหมู่ซัลโฟนออก ด้วยไดอะซาไบโซโคลนแคคคีน (DBU) ได้แอลฟา เบต้า-เอสเตอร์ไม่อิ่มตัว 6 และ เบต้า แกมมา-เอสเตอร์ไม่อิ่มตัว 7 ปฏิกิริยารีดักชันของซัลโฟน 3 ด้วยโซเดียมอัลมันกัมไดโซโคลโปรเพนอะซิเตด 4 แต่ปฏิกิริยาของแอลฟา-ซัลโฟนิลคาร์เบนอออน 2 กับ กรดคลอไรด์ จะได้ฟิวแรน 9 โดยผ่านไฮโครฟิวแรน 8 ดังแผนภูมิที่ 1

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาปฏิกิริยาของแอนอออน 11 (เตรียมได้จากโคอินไนโตรท 10) กับ อิเล็กโตรไฟต์ พบว่า แอนอออน 11 กับ อิเล็กโตรไฟต์ (อัลคิลไฮด์ และ คีโตน) จะเข้าทำปฏิกิริยาแบบ regioselective ที่ตำแหน่ง 5 ให้สาร 12 ไฮโครไลต์สาร 12 ด้วยกรด ซัลฟูริกเข้มข้นในสารละลายของเมทานอล กับ น้ำ ให้สารฟิวแรน 15 ดังแผนภูมิที่ 2



แผนภูมิ 1



แผนภูมิ 2

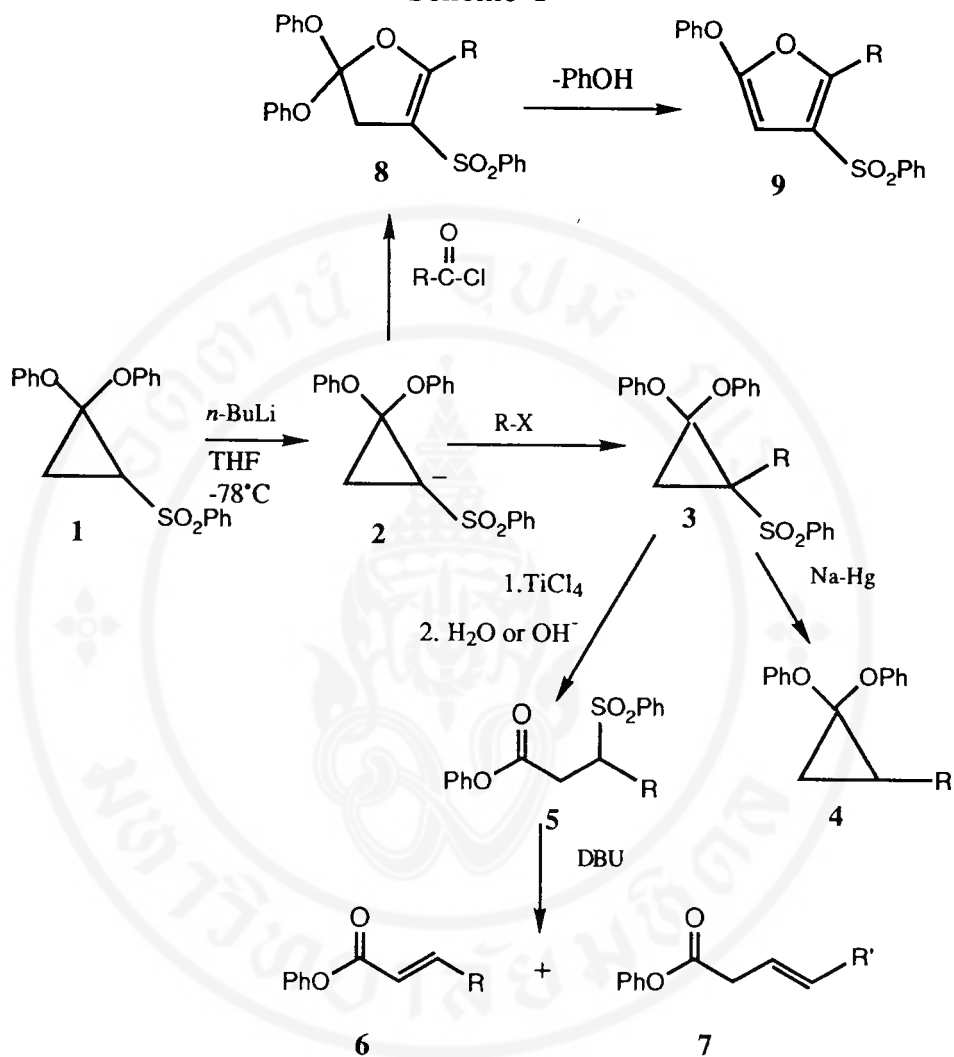
Thesis Title 1-Lithio-2,2-Diphenoxy-1-Phenylsulfonylcyclopropane
as β -Lithio Acrylate Synthone
Name Jantima Ratchataphusit
Degree Master of Science (Organic Chemistry)
Thesis Supervisory Committee
Manat Pohmakotr, Dr. rer. nat
Vichai Reutrakul, Ph.D.
Patoomratana Tuchinda, Ph.D.
Date of Graduation 15 October B.E. 2535 (1992)

ABSTRACT

2,2-Diphenoxy-1-phenylsulfonylcyclopropane **1** was lithiated by treatment with *n*-butyllithium in THF -78 °C to give the α -sulfonyl carbanion **2** which reacted with alkyl halides to give the alkylated products **3** in moderate to good yields. Hydrolysis of **3** with TiCl₄ gave β -sulfonyl esters **5** which were converted to α,β -unsaturated esters **6** and β,γ -unsaturated esters **7** by treatment with diazabicycloundecene (DBU). Furthermore, cyclopropane acetals **4** were obtained by reduction of **3** with Na-Hg. On the other hand, the reaction of the α -sulfonyl carbanion **2** with acid chlorides gave the furan sulfones **9** via the dihydrofurans **8** (Scheme I).

Furthermore the reaction of the anion **11** derived from 2-(*N*-methylanilino)-2,4-hexadienenitrile (**10**) with electrophiles was studied. It was found that the anion **11** reacted with electrophiles (aldehydes and ketones) regioselectively at the 5-position to provide the d⁵-adduct. Hydrolysis of **12a** by treatment with conc. H₂SO₄ in methanol and H₂O provided furan **15** (Scheme II).

Scheme I



Scheme II

