APPLICATION AND SCOPE OF THE THREE-CARBON ANNELATION REACTION

WICHAI JAIVISUTHUNZA

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF

THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY

(ORGANIC CHEMISTRY)

IN

FACULTY OF GRADUATE STUDIES

MAHIDOL UNIVERSITY

1994

ชื่อวิทยานิพนธ์ การประยุกต์และขอบเขตของปฏิกิริยา ทรี-คาร์บอน แอนนีเลชัน

ผู้วิจัย วิชัย ใจวิสุทธิ์หรรษา

ปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (อินทรียเคมี)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

ยอดหทัย เทพธรานนท์, Ph D

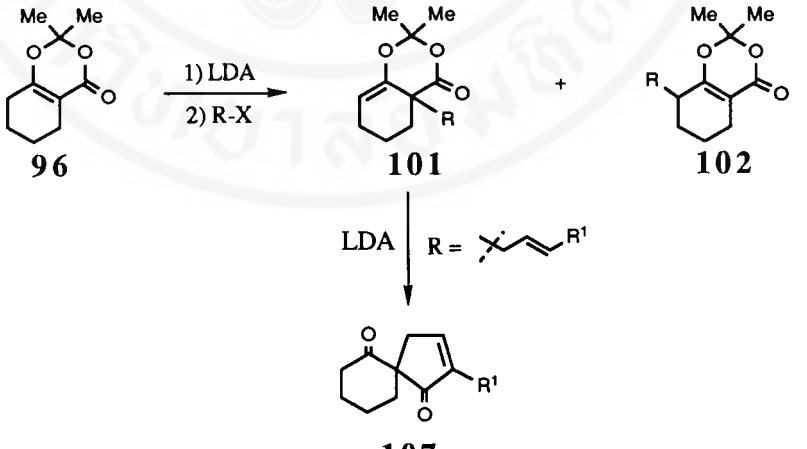
วิชัย ริ้วตระกูล, Ph.D

อมรศรี เจิมประไพ, Ph.D

วันที่สำเร็จการศึกษา 16 กันยายน พ.ศ. 2537

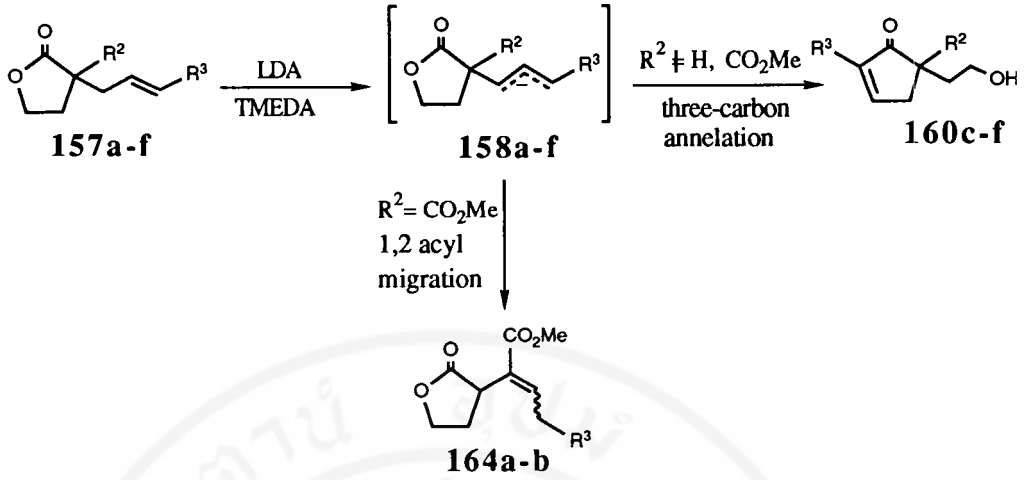
บทคัดย่อ

เรื่องแรกของวิทยานิพนธ์เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของไดออกโซลีโนน **96** ได้ผลิตภัณฑ์ α-และγ-แอลคิลเลชัน **101** และ **102** ตามลำดับ ปฏิกิริยาการปิดวงของ **101** ได้สไพโร[4.5]เดค-2-อีน-1,6-ไดโอน **107** ผ่านปฏิกิริยาทรี-คาร์บอนแอนนีเลชัน



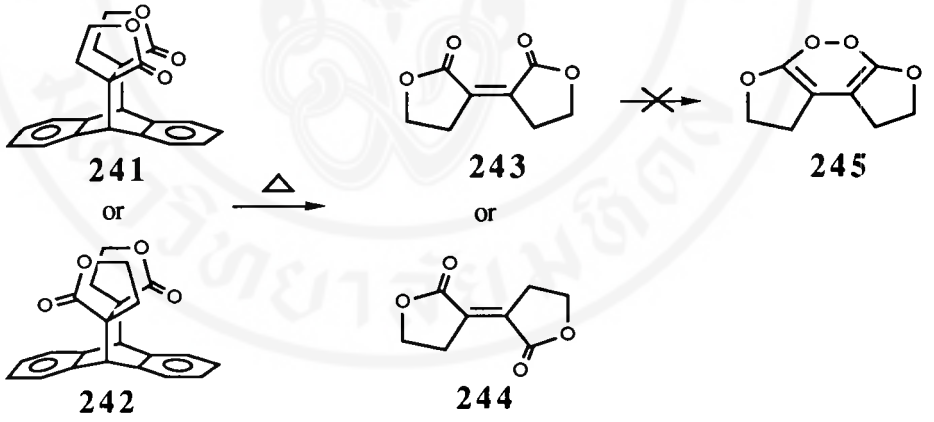
96 **101** **102** **107**

นอกจากนี้ยังได้แสดงถึงปฏิกิริยาทรี-คาร์บอนแอนนีเลชันโดยใช้เบสเหนี่ยวนำซึ่งให้แอลกอฮอล์ **160c-f** ($R^2 \neq H, CO_2Me$) ของγ-บิวทิลโรแลคโทน **157a-f** อย่างไรก็ตามจะเกิดการย้ายหมู่เอซิลแบบ 1,2 ให้ **164a-b** เมื่อหมู่ R^2ใน **158** เป็น $-CO_2Me$



157a-f **158a-f** **160c-f** **164a-b**

เรื่องที่สองเป็นการสังเคราะห์สารประกอบไบแลคโทน **243** หรือ **244** ซึ่งได้จากปฏิกิริยา รีโทร ดีลส์-แอลเดอร์ของแอนทราซีนแอดดัก **241** หรือ **242** อย่างไรก็ตามเราไม่ประสบผลสำเร็จในการพยายามสังเคราะห์เอ็นโดเพอร์ออกไซด์ **245**



241 or **242** $\xrightarrow{\Delta}$ **243** or **244** $\not\rightarrow$ **245**

Thesis title Application and Scope of the Three-Carbon Annelation Reaction

Name Wichai Jaivisuthunza

Degree Doctor of Philosophy (Organic Chemistry)

Thesis Supervisory Committee

Yodhathai Thebtaranonth, Ph.D

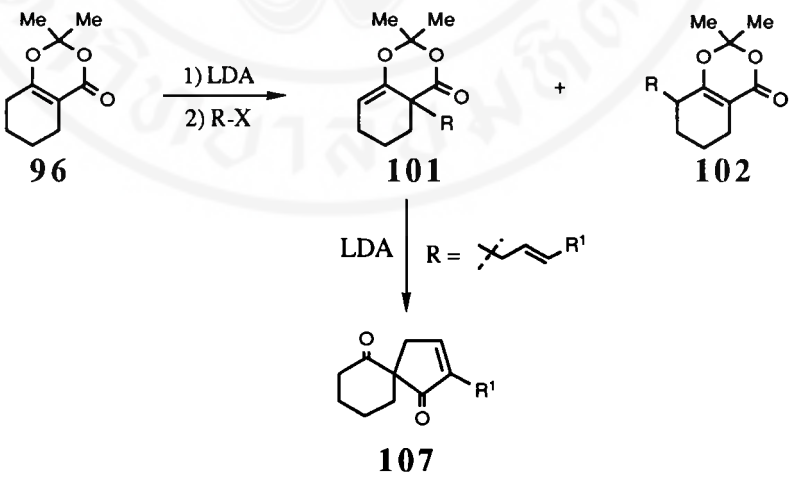
Vichai Reutrakul, Ph.D

Amornsri Chermprapai, Ph.D

Date of Graduation 16 September B.E.2537 (1994)

Abstract

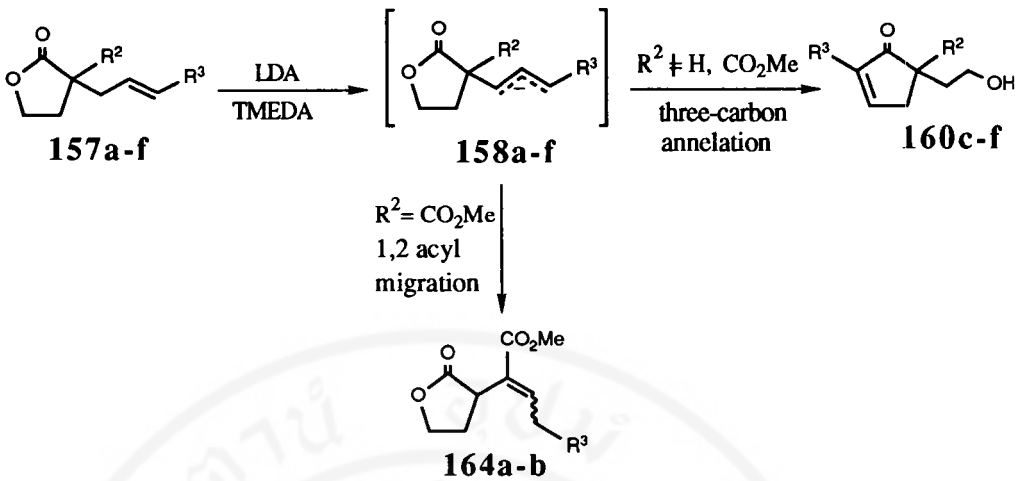
The first part of this thesis deals with alkylation reaction of the dioxolenone **96** from which the α- and γ-alkylation products **101** and **102** respectively were obtained respectively. Cyclisation of **101** provided spiro[4.5]dec-2-ene-1,6-dione **107** via a three carbon annelation reaction.



96 **101** **102**

107

The three carbon annelation reaction was further demonstrated by base-induced reaction of γ-butyrolactones **157a-f** which provided alcohols **160c-f** ($R^2 \neq$ H, CO_2Me). However a 1,2 acyl migration took place to give **164a-b** when the group R^2 in **158** was -CO_2Me.



The second part of this thesis describes the synthesis of bilactone **243** or **244** derived from the retro Diels-Alder reaction of anthracene adduct **241** (or **242**). However, attempts to synthesize the endoperoxide **245** were unsuccessful.