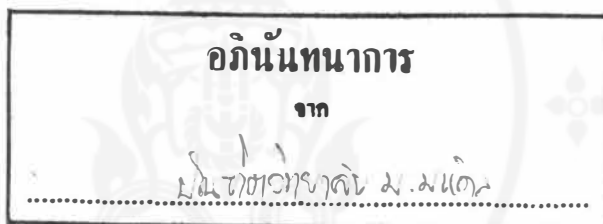




- 2 JUL 1992

RADICAL INITIATED FRAGMENTATION AND CYCLIZATION REACTIONS

PORNPUN RATTANANAKIN



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

1991

19038

ชื่อวิทยานิพนธ์ ปฏิริยาการเปิดและปิดวงแหวนโดยเริ่มจากแรดิคัล
ผู้วิจัย พรพรรณ รัตนากินทร์
ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (อินทรีย์เคมี)
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

วิชัย รวีตระกูล Ph.D.

มนัส พรหมโคตร Dr.rer.nat.

ปทุมรัตน์ ตูจินดา Ph.D.

วันที่สำเร็จการศึกษา 23 ธันวาคม พ.ศ. 2534

บทคัดย่อ

เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการเปิดและปิดวงแหวน ของสารประกอบพวกอัลฟาซัลโฟนิล ไซโคลอัลคานอล โดยมีแรดิคัลเป็นตัวก่อให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้สารเคมีต่างๆ ดังต่อไปนี้

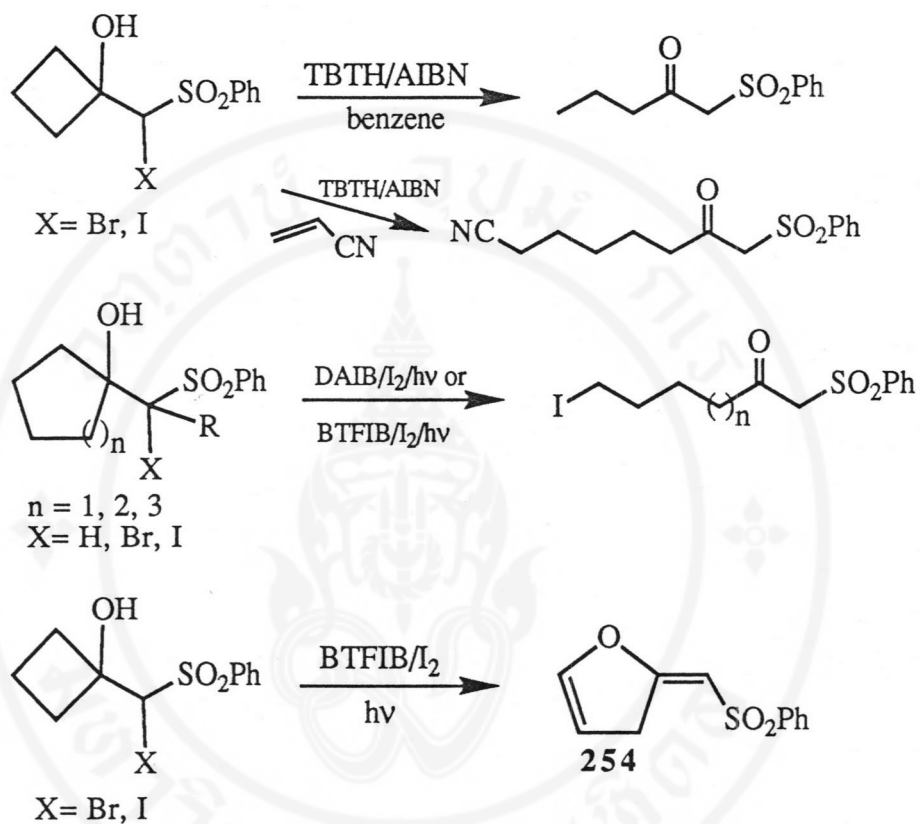
1. Tri-*n*-butyltin hydride (TBTH)/AIBN/benzene เป็นสารเคมีที่ใช้ในการก่อให้เกิด อัลฟาซัลโฟนิล ไซโคลบิวทานอล คาร์ไบนิลแรดิคัล ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของสารตั้งต้น นอกจากนั้นยังสามารถเกิดปฏิกิริยาแอดดิชัน ต่อจากปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนกับสารประกอบ acrylonitrile

2. [Bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (BTFIB)₂ และ (Diacetoxyiodo)benzene (DAIB)₂ ทั้งคู่เป็นสารเคมีที่ใช้ในการก่อให้เกิด อัลคอกซีแรดิคัล ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดและปิดวงแหวนเช่นกัน

จากการศึกษาปฏิกิริยาข้างต้นนี้ สามารถสรุปได้ดังภาพ 1 และ 2 ซึ่งทั้ง 2 ภาพเป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจเพราะว่าสามารถนำมาประยุกต์ในการสังเคราะห์ทางเคมีได้อย่างกว้างขวาง

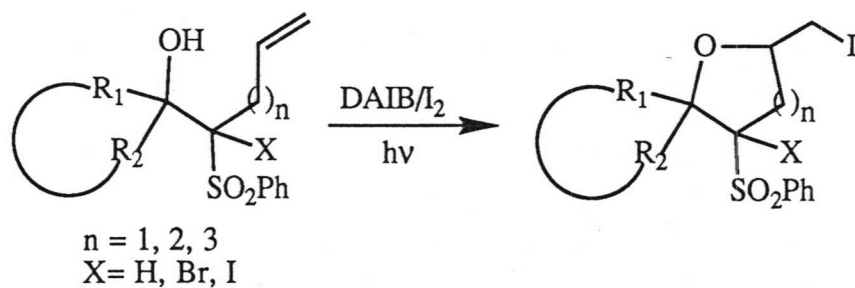
(1) ปฏิกริยาการเปิดวงแหวน

ภาพ 1



(2) ปฏิกริยาการปิดวงแหวน

ภาพ 2



Thesis Title Radical Initiated Fragmentation and Cyclization Reactions
Name Pornpun Rattananakin
Degree Master of Science (Organic Chemistry)
Thesis Supervisory Committee
Vichai Reutrakul, Ph.D.
Manat Pohmakotr, Dr.rer.nat.
Patoomratana Tuchinda, Ph.D.
Date of Graduation 23 December B.E. 2534 (1991)

ABSTRACT

Fragmentation of α -halosulfonyl cycloalkanol *via* radical were investigated. Three different reagents were employed i.e.:

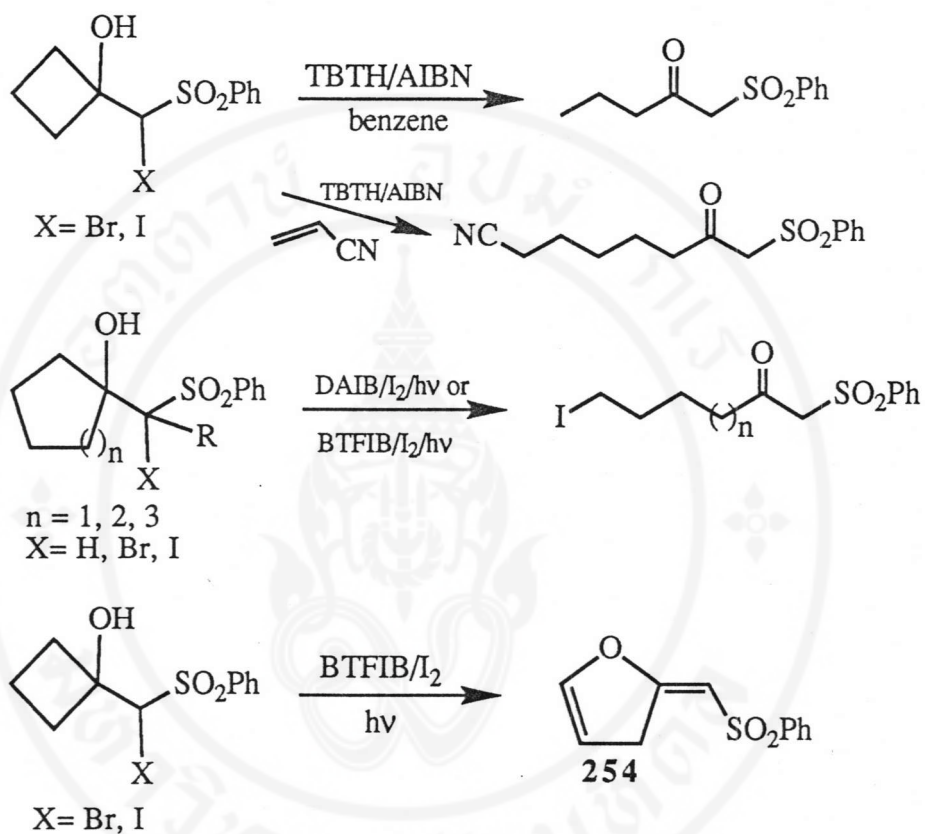
1. α -Sulfonyl cyclobutyl carbinyl radicals could be generated by Tri-*n*-butyltin hydride (TBTH)/AIBN/benzene to give the fragmentation products and the radical formed by fragmentation could be trapped with acrylonitrile.

2. Alkoxy radicals could be generated by [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (BTFIB)/I₂ or (diacetoxyiodo)benzene (DAIB)/I₂ to give the fragmentation products or undergo intramolecular cyclization on olefinic side chains to give cyclic ethers.

These reactions are useful synthetically for the preparation of highly functionalized acyclic intermediates and cyclic ether (Schemes A and B).

(I) Fragmentation Reactions

Scheme A



(II) Intramolecular Cyclization Reactions

Scheme B

