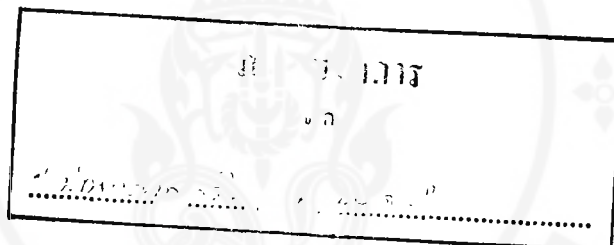




10 MAR 1995

SYNTHESES OF  $\beta$ -CHLOROLACTALDEHYDES AND CANADENSOLIDE.  
STEREOCHEMICAL STUDY INVOLVING OPTICALLY ACTIVE  
DIMETHYL ITACONATE-ANTHRACENE ADDUCT AND  
MICHAEL INITIATED RING CLOSURE (MIRC)

SIRICHAJ KITTIVARAPONG



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF PHILOSOPHY  
(ORGANIC CHEMISTRY)

Copyright by Mahidol University

IN  
FACULTY OF GRADUATE STUDIES  
MAHIDOL UNIVERSITY

1994

30599

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์สารประกอบ เบตา-คลอโรแลคทัลดีไฮด์และ แคนาเดนโซลาไซด์ การศึกษาทางสเตอริโอเคมีที่เกี่ยวข้องกับ ไดเมทิล อีทาโคเนต-แอนทราซีน แอดดักต์กัมมันต์เชิงแสง และปฏิกิริยาการปิดวงแหวนซึ่งเริ่มต้นด้วยปฏิกิริยาไมเคิล (เอ็ม ไออาร์ซี)
ผู้วิจัย	ศิริชัย กิตติวราพงศ์
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (อินทรีย์เคมี)
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์	ยอดททัย เทพรานนท์ (Ph.D.) วิชัย รุ่งตระกูล (Ph.D.) ชัชชาติ เทพรานนท์ (Ph.D.)
วันที่สำเร็จการศึกษา	31 ตุลาคม พ.ศ. 2537

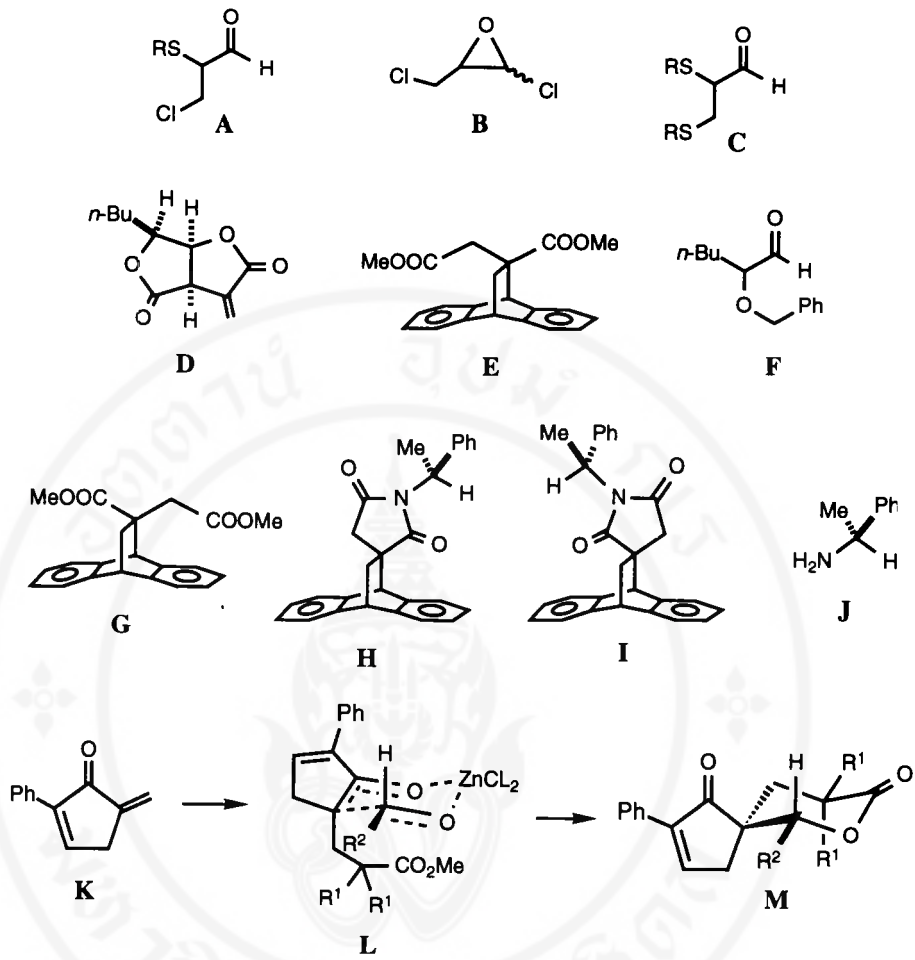
## บทคัดย่อ

บทแรกเป็นการสังเคราะห์สารประกอบ 3-คลอโร-2-(อัลคิลทัยโอ)โพรปาแนล **A** โดยใช้ 1,3-ไดคลอโรโพรปีน ออกไซด์ **B** อัลเคนทัยออลและไตรเอ็ดทิลเอมีน ด้วยปริมาณสัมพันธ์ที่เท่าๆ กัน ในขณะที่ ปฏิกิริยาของ **B** และปริมาณสัมพันธ์ 2 เท่าของ อัลคิลทัยออลและไตรเอ็ดทิลเอมีน ให้ 2,3-บีส(อัลคิลทัยโอ)โพรปาแนล **C**

บทที่สองเป็นการสังเคราะห์สารประกอบ แคนาเดนโซลาไซด์ **D** โดยใช้ ไดเมทิลอีทาโคเนต-แอนทราซีน แอดดักต์ **E** และ 2-เบนซิลออกซีเฮกซานอล **F** เป็นสารตั้งต้น โดยผ่าน ปฏิกิริยา อัลดอล คอนเดนเซชัน ไฮโดรจิโนไลซิส และ แฟรช แวกคิวอัม ไพโรไลซิส

บทสุดท้ายเป็นการแยกของผสมแลซิมิกของ ไดเมทิล อีทาโคเนต-แอนทราซีน แอดดักต์ **E** และ **G** โดยทำในรูป อิมายด์ **H** และ **I** ตามลำดับ ซึ่งเตรียมจากของผสม **E** และ **G** กับ (S)-(-)-เมทิลเบนซิลเอมีน **J** ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ **H** และ **I** จะกระทำไม่สำเร็จแต่การศึกษาปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของ **H** ให้ผลที่น่าสนใจ

นอกจากนี้ยังได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาและสารรายทางที่สำคัญ **L** ของปฏิกิริยาประเภท เอ็มไออาร์ซี ของ อัลฟาเมทิลลีน ไฮโดรเพนทีโนน **K** กับ แอนไอออน ซึ่งเตรียมจากเมทิล ไดฟีนีวอะซีเตท หรือ เมทิล ไอโซ-บิวทัยเรท แล้วตามด้วยการเติม อัลดีไฮด์ โดยมีแอนไฮดริส ซิงส์ คลอไรด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น สไปโรแลคโตน **M** เพียงชนิดเดียว



Thesis Title	Syntheses of $\beta$ -Chlorolactaldehydes and Canadensolide. Stereochemical Study Involving Optically Active Dimethyl Itaconate-Anthracene Adduct and Michael Initiated Ring Closure (MIRC).
Name	Sirichai Kittivarapong
Degree	Doctor of Philosophy (Organic Chemistry)
Thesis Supervisory Committee	Yodhathai Thebtaranonth, Ph.D. Vichai Reutrakul, Ph.D. Chachanat Thebtaranonth, Ph.D.
Date of Graduation	31 October B.E. 2537 (1994)

## ABSTRACT

The first chapter of this thesis deals with syntheses of 3-Chloro-2-(alkylthio)propanal **A** employing equimolar amounts of 1,3-dichloropropene oxide **B**, alkanethiol and triethylamine, while reaction of **B** with 2 equivalents of alkanethiol and 2 equivalents of triethylamine in solvent such as tetrahydrofuran yielded 2,3-bis(alkanethio)propanal **C**.

The second chapter of the thesis described synthetic route to ( $\pm$ )-canadensolide **D** employing dimethyl itaconate-anthracene adduct **E** and 2-benzyloxyhexanal **F** as starting materials *via* aldol condensation, hydrogenolysis and flash vacuum pyrolysis reaction.

The last chapter described the resolution of racemic mixtures of dimethyl itaconate-anthracene adduct **E** and **G** *via* imide adduct **H** and **I** respectively, prepared from the mixture of adducts **E** and **G** and (*S*)-(-)-methylbenzylamine **J**. Although the hydrolysis of **H** and **I** were unsuccessful, the study of the asymmetric alkylation of **H** gave very promising results.

The mechanism and key intermediate **L** in the MIRC reaction of  $\alpha$ -methylene cyclopentenone **K** with the anion, derived from methyl diphenyl acetate or methyl *iso*-butyrate, and subsequent reacted with aldehyde in the presence of anhydrous zinc chloride give spiro lactone **M** as a single product are also resolved.

