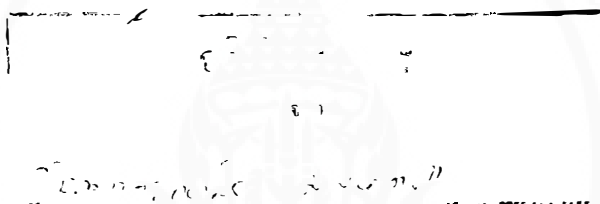


21 JUN 1994

**THE CHEMISTRY OF α -FLUORO
SULFINYL AND SULFONYL CARBANIONS**

THONGCHAI KRUAHONG



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

1993

Copyright by Mahidol University

26741

ชื่อวิทยานิพนธ์

เคมีของแอลฟาฟลูออโร ซัลฟีนิล และซัลโฟนิล
คาร์แบนไอออน

ผู้วิจัย

ธงชัย เครือหงษ์

ปริญญา

ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต(อินทรีย์เคมี)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

วิชัย รุ่งตระกูล, Ph.D.

มนัส พรหมโคตร, Dr.rer.nat.

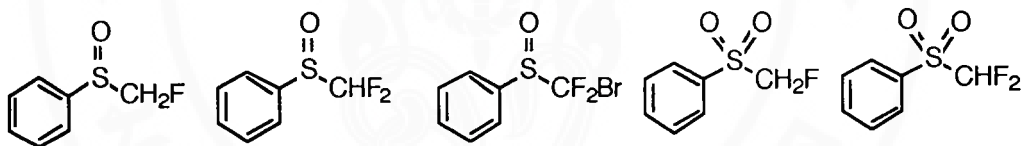
ปทุมรัตน์ ตูจินดา, Ph.D.

วันที่สำเร็จการศึกษา

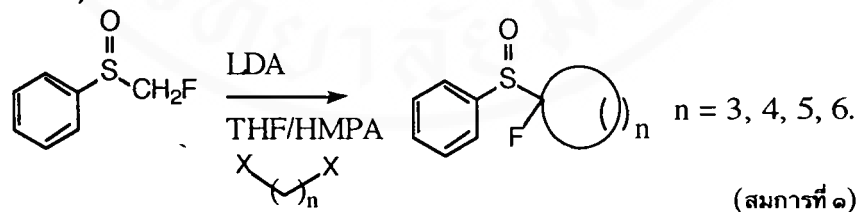
๑๖ มีนาคม พ.ศ. ๒๕๓๗

บทคัดย่อ

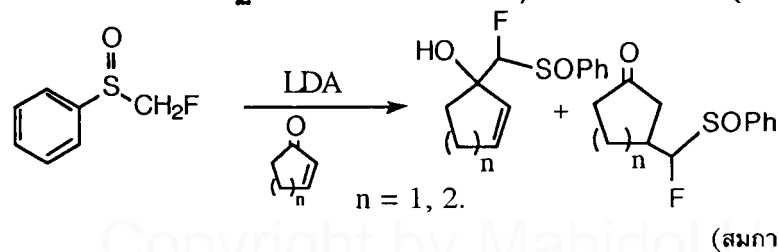
สังเคราะห์สารประกอบซัลฟอกไซด์และซัลโฟน ๕ ชนิด คือ แอลฟาฟลูออโรเมธิลฟีนิลซัลฟอกไซด์ แอลฟา, แอลฟาไดฟลูออโรเมธิลฟีนิลซัลฟอกไซด์ แอลฟาโบรโม, แอลฟา, แอลฟาไดฟลูออโรซัลฟอกไซด์ แอลฟาฟลูออโรเมธิลฟีนิลซัลโฟน และแอลฟา, แอลฟาไดฟลูออโรเมธิลฟีนิลซัลโฟน ซึ่งสารเหล่านี้มีประโยชน์ในการสังเคราะห์สารต่างๆมากมาย



ศึกษาสภาพไดแอนไอออนของ แอลฟา, แอลฟาไดฟลูออโรซัลฟอกไซด์ และศึกษาปฏิกิริยาของมันกับไดฮาโลอัลเคนซึ่งจะให้สารประกอบอนุพันธ์ชนิดวงแหวนของฟลูออโรซัลฟอกไซด์ (สมการที่ ๑)

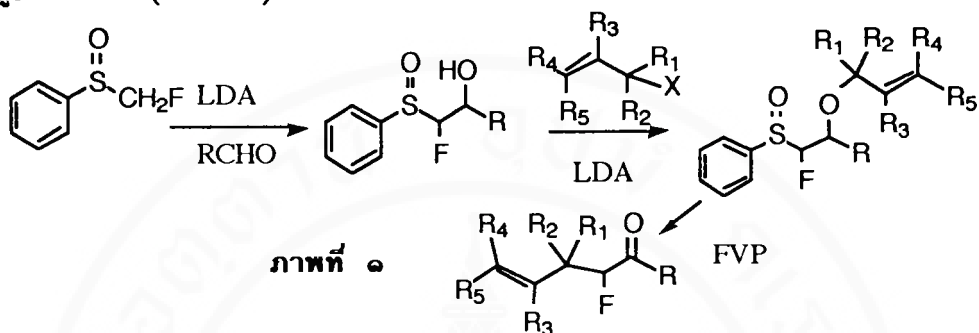


เมื่อไดแอนไอออนเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับไซโคลเฮกซีนอน และไซโคลเพนทีนอน จะเกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์การรวมตัวแบบ ๑,๒- แต่ เมื่อ เต็มกรดลิวอิส เกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการรวมตัวแบบ ๑,๒- และผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการรวมตัวแบบ ๑,๔- เพียงเล็กน้อย (สมการที่ ๒)



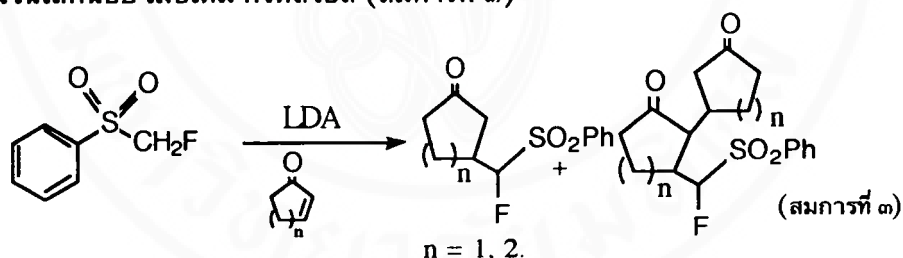
ปฏิกิริยาของลิธิโอ อัลฟาฟลูออโรเมธิลฟีนิลซัลฟอกไซด์ กับ สารประกอบอัลดีไฮด์ ให้ผลิตภัณฑ์ อัลฟาฟลูออโรเมธิล บีต้าไฮดรอกซีฟีนิลซัลฟอกไซด์ ปริมาณ มาก เมื่อทำแพลชแวกควิ

อัม ไพโรลิซิส ของสารเหล่านี้จะให้สารประกอบอนุพันธ์ของสาร แอลฟาฟลูออโรคีโตน เมื่อทำแฟลชแวกคิวอัม ไพโรลิซิส ของสารประกอบออกซิเจนอัลคิลเลตเตด อัลฟาฟลูออโร บิต้า ไฮดรอกซี ฟีนิลซัลฟอกไซด์ ซึ่งเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวแบบ ฟลูออโรโคลเซน ให้สารประกอบแอล ฟาฟลูออโรคีโตน (ภาพที่ ๑)

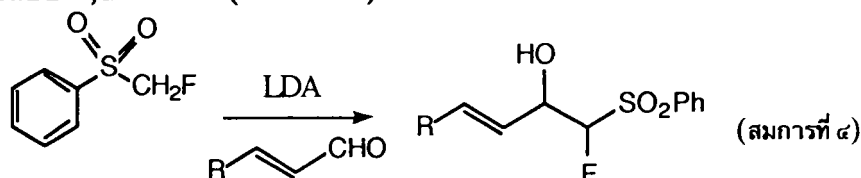


สำหรับปฏิกิริยาของ แอลฟาฟลูออโรเมทิลฟีนิลซัลโฟน กับ สารประกอบ ชนิดไม่อิ่มตัว แบบ แอลฟา บิต้า คาร์บอนิล ได้ผลดังนี้

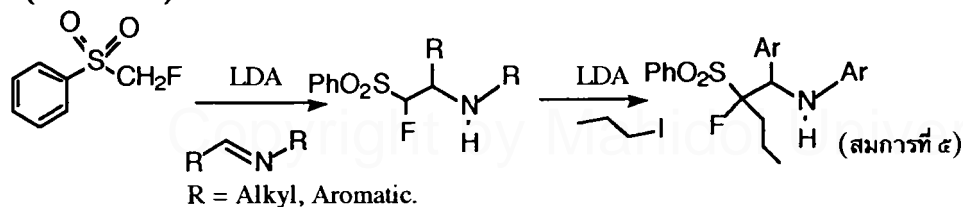
๑. ไฮโคลเฮกซีโนน ไฮโครเพนทีโนน เมทิลอะโคลเลต เมทิลโครโตเนต ไดเมทิลอัลคิลดีน มาโลเนต จะให้ผลิตภัณฑ์ การรวมตัวแบบ ๑,๔- และผลิตภัณฑ์แบบดับเบิลไมเคิล เพียงเล็กน้อย แต่สำหรับ เมทิลไวนิล คีโตน จะให้ผลิตภัณฑ์ การรวมตัวแบบ ๑,๒- และจะให้ผลิตภัณฑ์ แบบ ๑,๔-จำนวนเล็กน้อย เมื่อเติม กรดลิวอิส (สมการที่ ๓)



๒. ปฏิกิริยากับ สารประกอบอัลดีไฮด์ ชนิดไม่อิ่มตัว แบบ แอลฟา, บิต้า จะให้ผลิตภัณฑ์ การรวมตัวแบบ ๑,๒- เท่านั้น (สมการที่ ๔)



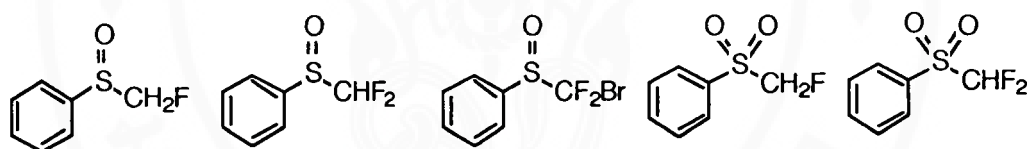
สำหรับปฏิกิริยาของ แอลฟา ฟลูออโร ซัลโฟน กับ อะลิฟาติก และ อะโรมาติกอิมมีน ได้ผลิตภัณฑ์ การรวมตัว และจะเกิดปฏิกิริยา อัลคิลเลชัน ที่ อัลฟาคาร์บอนเฉพาะ อะโรมาติกอิมมีน การรวมตัว เท่านั้น (สมการที่ ๕)



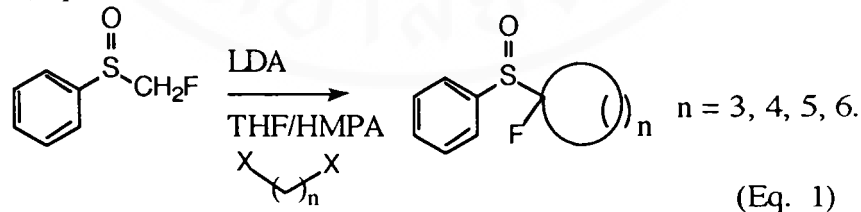
Thesis Title	The Chemistry of α -Fluoro Sulfinyl and Sulfonyl Carbanions.
Name	Thongchai Kruahong
Degree	Doctor of Philosophy (Organic Chemistry)
Thesis Supervisory Committee	Vichai Reutrakul, Ph.D. Manat Pohmakotr, Dr.rer.nat. Patoomratana Tuchinda, Ph.D.
Date of Graduation	16 March B.E. 2537 (1994)

ABSTRACT

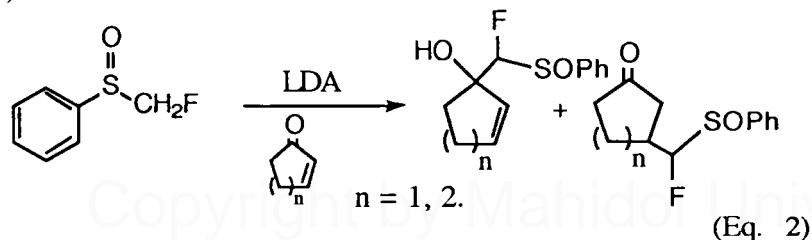
α -Fluoromethyl phenyl sulfoxide, α,α -difluoromethyl phenyl sulfoxide, α -bromo- α,α -difluoro sulfoxide, α -fluoromethyl phenyl sulfone and α,α -difluoromethyl phenyl sulfone were synthesized. These compounds are useful in organic synthesis.



Preliminary investigation on the possible existence of the α -fluoromethyl phenyl sulfoxide dianion and its reactions were studied. The reaction of α -lithio α -fluoromethyl phenyl sulfinyl carbanions with dihaloalkanes gave the cyclic fluoro-sulfoxides (Eq. 1).

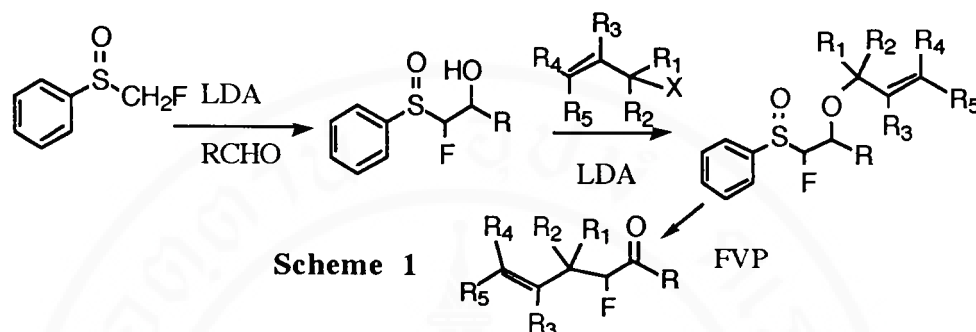


The reaction of such carbanions with 2-cyclohexenone and 2-cyclopentenone gave the corresponding 1,2-adducts and a small amount of 1,4-adducts in the presence of Lewis acid (Eq. 2).



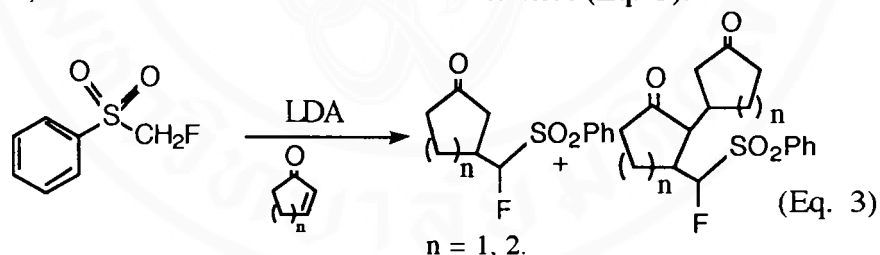
The reaction of α -lithio α -fluoromethyl with aldehydes gave corresponding α -fluoromethyl- β -hydroxy phenyl sulfoxide in good yields. With a proper choice of

reaction condition, flash vacuum pyrolysis of these compounds gave the α -fluoro ketones in moderate yields. Flash vacuum pyrolysis of O-allylated- α -fluoro- β -hydroxy phenyl sulfoxide, Claisen rearrangement, gave α -fluoro ketones in high yields (Scheme 1).

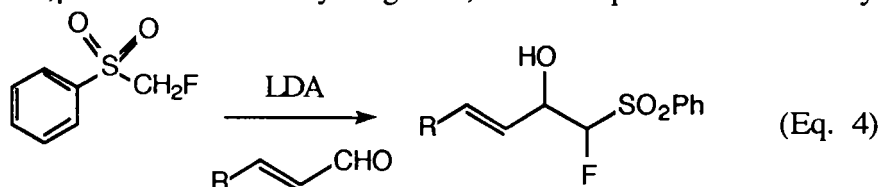


Reactions of α -fluoromethyl phenyl sulfones with α,β -unsaturated carbonyl compounds depended on the type of carbonyl compounds. The results were obtained as follow:

a. 2-Cyclohexenone, 2-cyclopentenone, also methyl acrylate, methyl crotonate, dimethyl alkylidene malonate yielded 1,4-adducts and a small amount of double Michael products. However methyl vinyl ketone gave 1,2-addition products and small amount of 1,4-adducts when activated with Lewis acids (Eq. 3).



b. α,β -Unsaturated aldehydes gave 1,2-addition products exclusively (Eq. 4).



The reactions of α -fluoromethyl phenyl sulfones with imines and could the reaction be stopped at the acyclic adducts. Only acyclic adducts of aromatic imines could be alkylated at α -carbon bearing fluorine and sulfinyl groups (Eq. 5).

