

**CHEMISTRY OF RADICALS DERIVED FROM
THE FRAGMENTATION OF CYCLOBUTANE RING**

ANUSORN VORASINGHA

v

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

1996

TH

A 6-260

1996

ชื่อวิทยานิพนธ์

ปฏิกิริยาของแรดิคอลที่มาจากสารวงแหวน
ที่มีจำนวนคาร์บอนสี่ตัว

ผู้วิจัย

อนุสรณ์ วรสิงห์

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต(อินทรีย์เคมี)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

วิชัย รั้วตระกูล, Ph.D.

มนัส พรหมโคตร, Dr.rer.nat.

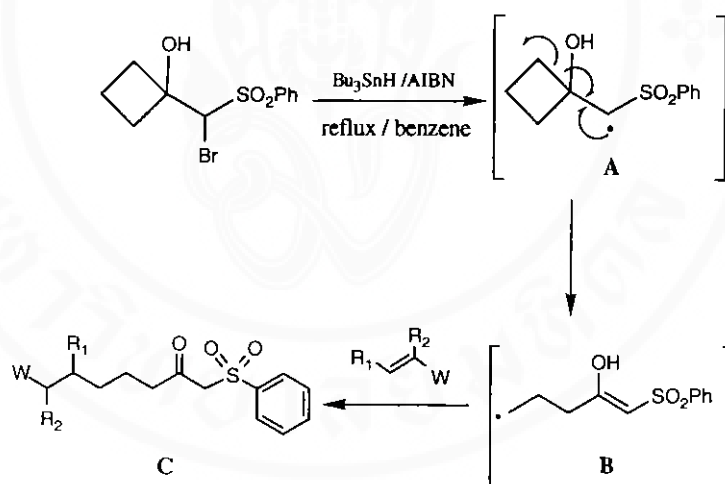
ปทุมรัตน์ ตูจันดา, Ph.D.

วันที่สำเร็จการศึกษา

๒๐ มีนาคม พ.ศ. ๒๕๓๙ (1996)

บทคัดย่อ

จุดมุ่งหมายในการทำวิจัยนี้ เพื่อศึกษาคุณสมบัติของสารมัธยันต์พวกไซโคลบิวทิลคาร์ไบนิลแรดิคอล ที่สามารถจะเตรียมได้โดยดังแสดงในแผนภาพที่ ๑



W	R ₁ , R ₂	Yield
W = -CN.	R ₁ = R ₂ = H	(28 %)
W = -CN.	R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H	(58 %)
W = -CN.	R ₁ = H, R ₂ = CH ₃	(57 %)
W = -CO ₂ Me.	R ₁ = R ₂ = H	(48 %)
W = -CO ₂ Me.	R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H	(38%)
W = -CO ₂ Me.	R ₁ = H, R ₂ = CH ₃	(58 %)
W = -COMe.	R ₁ = R ₂ = H	(21 %)
W = -COMe.	R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H	(39 %)
W = -COEt.	R ₁ = R ₂ = H	(32 %)



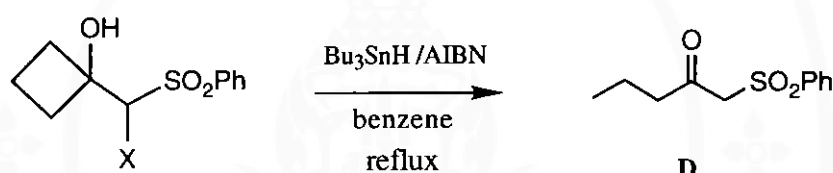
(13 %)

(10 %)

(แผนภาพที่ ๑)

ปฏิกิริยาของสาร 1-(1-โบรโม-1-ฟีนิลซัลโฟนิลเมธิล)ไซโคลบิวทานอล ภายใต้สภาวะการให้ความร้อนร่วมกับสารละลายเบนซีนที่ปราศจากน้ำ โดยทำปฏิกิริยาร่วมกับสารไตรบิวทิลไฮไดรด์ ($n\text{-Bu}_3\text{SnH}$) และ สารแอลฟา, แอลฟาแคต-เอโซไฮโซบิวทิลโลไนไตรด์ (AIBN) จะให้สารมัธยันต์พวกไซโคลบิวทิลคาร์ไบนิลแรดิคอล ซึ่งต่อมาก็คงเกิดการแตกของวงแหวนให้สารมัธยันต์พวก บิวทิลคาร์ไบนิลแรดิคอลแบบไซตรง สามารถมาทำปฏิกิริยากับสารอีเล็กโตรไฟล์พวกสารประกอบไม่อิ่มตัว แอลฟา, เบต้า ซึ่งการทดลองของเราแบ่งออกเป็น ๓ กลุ่มใหญ่ๆ คือ กลุ่มไซยาโน, กลุ่มเอสเทอร์และกลุ่มคีโตนดังแสดงในแผนภาพที่ ๑ ที่ผ่านมา

ส่วนอนุพันธ์ของสารพวกคลอโร จะแตกตัวให้สารผลิตภัณฑ์ D (ดูในสมการที่ ๑) ในปริมาณ 49% yield ซึ่งเป็นปริมาณที่น้อยกว่าการแตกตัวของอนุพันธ์ของสารพวกโบรโม (55% yield) ส่วนอนุพันธ์ของสารพวกไอโอดีนไม่สามารถวิเคราะห์ข้อมูลได้



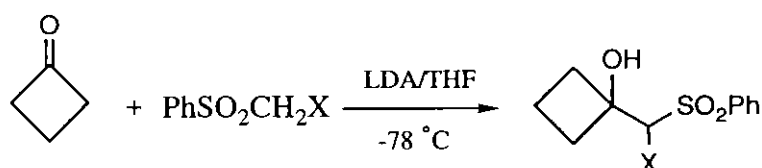
X = Cl (49%)

= Br (55%)

= I unidentified products

(สมการที่ ๑)

การศึกษาปฏิกิริยาแอนไอออนของ ลิธิโอฮาร์เมิลฟีนิลซัลโฟนกับสารพวกคีโตนชนิดวงแหวนซึ่งมีจำนวนคาร์บอนเป็น ๔ ตัว จะให้สารประกอบอนุพันธ์ของแอลกอฮอล์ชนิดวงแหวนของสารพวกฮาร์เมิลฟีนิลซัลโฟนในปริมาณที่สูง เมื่อแอนไอออนของฮาร์เมิลฟีนิลซัลโฟนเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับไซโคลบิวทานอนจะเกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์การรวมตัวแบบ ๑, ๒ ดังแสดงในสมการที่ ๒



X = Cl (73 %)

X = Br (90 %)

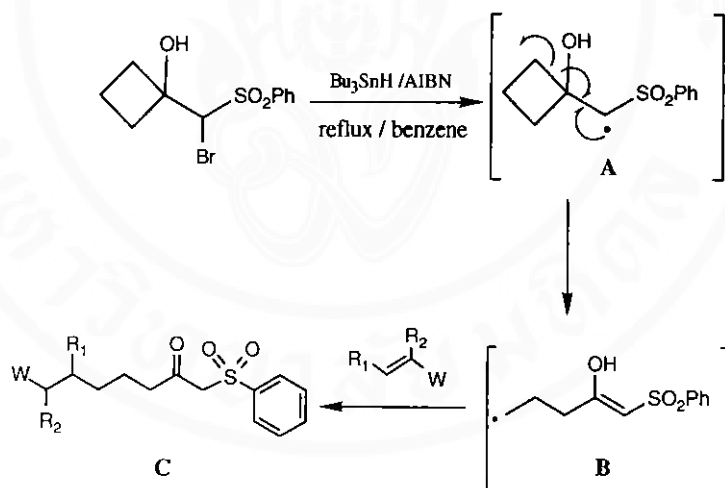
X = I (64 %)



(สมการที่ ๒)

Thesis Title	Chemistry of Radicals Derived From the Fragmentation of Cyclobutane Ring.
Name	Anusorn Vorasingha
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	20 March B.E. 2539 (1996)

ABSTRACT

It was found that the cyclobutyl carbinyl radical **A** could be generated by the reaction as shown in **scheme I**.

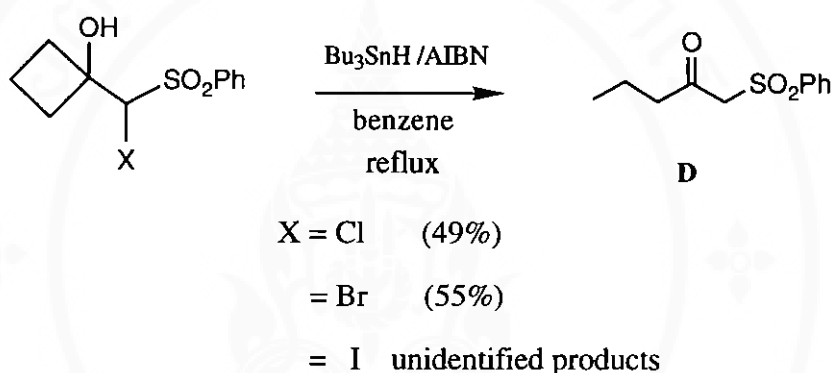


		Yield
W = -CN,	R ₁ = R ₂ = H	(28 %)
W = -CN,	R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H	(58 %)
W = -CN,	R ₁ = H, R ₂ = CH ₃	(57 %)
W = -CO ₂ Me,	R ₁ = R ₂ = H	(48 %)
W = -CO ₂ Me,	R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H	(38%)
W = -CO ₂ Me,	R ₁ = H, R ₂ = CH ₃	(58 %)
W = -COMe,	R ₁ = R ₂ = H	(21 %)
W = -COMe,	R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H	(39 %)
W = -COEt,	R ₁ = R ₂ = H	(32 %)
		(13 %)
		(10 %)

Scheme I

The reaction of 1-(1-bromo-1-phenylsulfonylmethyl)cyclobutanol with *n*-tributyltinhydride (*n*-Bu₃SnH) and α , α' -azoisobutyronitrile (AIBN) in refluxing dry benzene gave the radical **A**, which fragmented to the acyclic radical **B** and then trapped by electrophile to give the adduct **C**.

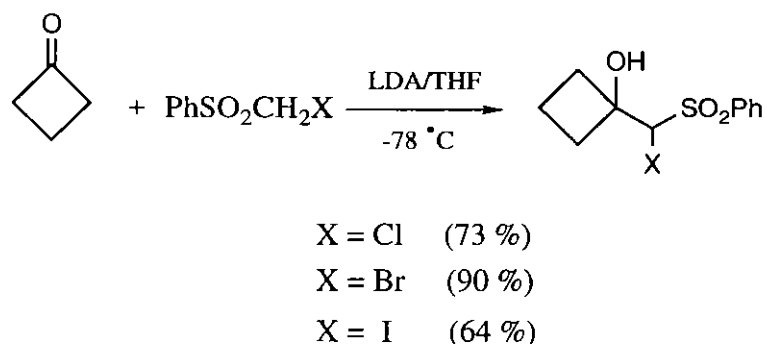
The 1-(1-chloro-1-phenylsulfonylmethyl)cyclobutanol gave 49% yield of the fragmented adduct **D**, 1-(1-bromo-1-phenylsulfonylmethyl)cyclobutanol gave a higher yield of fragmented adduct **D** than the former (55% yield), and 1-(1-iodo-1-phenylsulfonylmethyl)cyclobutanol gave an unidentified product.



Equation I

The sequence of reactions provided a novel method for the generation of a d^5 radical species.

1-(1-chloro-1-phenylsulfonylmethyl)cyclobutanol, 1-(1-bromo-1-phenylsulfonylmethyl)cyclobutanol and 1-(1-iodo-1-phenylsulfonylmethyl)cyclobutanol were synthesized in high yield by the reaction of the corresponding lithiohalomethylphenyl sulfone with cyclobutanone as shown in **equation II**.



Equation II