

2 ก.พ. 2532

THE CHEMISTRY OF  $\alpha$ -PHENYLSULFONYL RADICAL

BY

CHOMPOONUT POOLSANONG  
๗

อินันทนาการ

๗ก

*Faculty of Graduate Studies*

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE  
(ORGANIC CHEMISTRY)

IN

THE FACULTY OF GRADUATE STUDIES

OF

MAHIDOL UNIVERSITY

1987

Copyright by Mahidol University

**ชื่อวิทยานิพนธ์** การศึกษาปฏิกิริยาทางเคมีของ อัลฟาซีลโพรพิลเรดิคัล

**ผู้วิจัย** ร.ท.หญิง ชมพูนุท พูลสนอง

**ปริญญา** วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (อินทรีย์เคมี)

**คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์**

- |  |               |
|--|---------------|
| 1. นายวิชัย ธีวตระกูล                          | ประธานกรรมการ |
| 2. สมเด็จพระเจ้าลูกเธอเจ้าฟ้าจุฬาภรณวลัยลักษณ์ | กรรมการ       |
| 3. นายมนัส พรหมโคตร                            | กรรมการ       |
| 4. นางสาวปทุมรัตน์ คูณินคา                     | กรรมการ       |

**วันที่สำเร็จการศึกษา** 29 มิถุนายน 2530

#### บทคัดย่อ

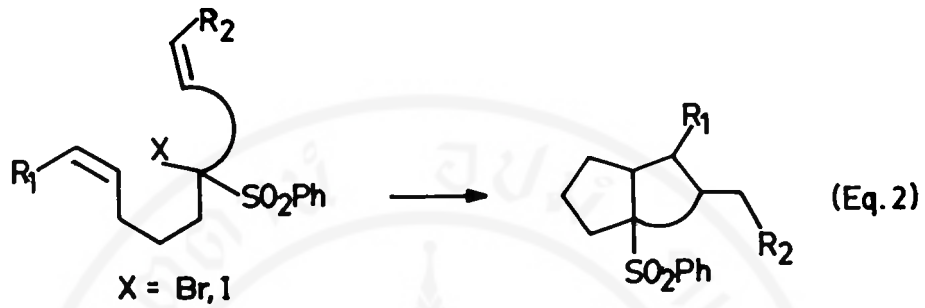
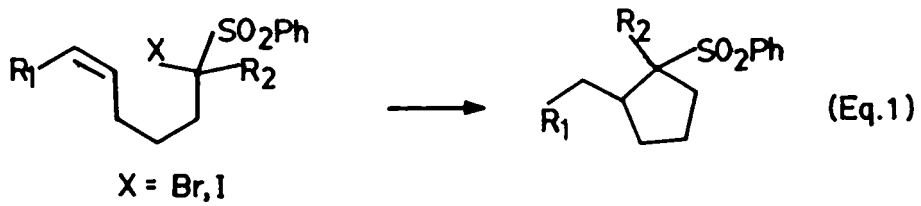
จุดมุ่งหมายในการทำวิทยานิพนธ์นี้เพื่อศึกษาวิธีการต่าง ๆ ในการก่อให้เกิด อัลฟาซีลโพรพิลเรดิคัล จากสารประกอบพวก อัลฟาโบรมอ- และอัลฟาไอโอโคซีลโพรพิล ซึ่งพบว่าสามารถทำได้โดยใช้สารเคมีและสภาวะต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1.  $h\nu/t\text{-butanol}$
2.  $\text{Bu}_3\text{SnH/AIBN/benzene}$
3.  $\text{NaCNBH}_3/\text{AIBN}/\text{Bu}_3\text{SnCl}/t\text{-butanol}$
4.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in hexane, benzene, DME or t-butanol
5.  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{DME}$

สำหรับ  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  และ  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  เป็นวิธีใหม่ที่ใช้ในการก่อให้เกิด อัลฟาซีลโพรพิลเรดิคัล อัลฟาซีลโพรพิลเรดิคัลที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ 3 ลักษณะคือ

1. เกิดปฏิกิริยารีดักชันแล้วให้สารประกอบ ทีเฮไลเนเตคซีลโพรพิล
2. เกิดการสูญเสียไฮโดรเจนเรดิคัลให้สารประกอบไม่อิ่มตัว
3. เกิดปฏิกิริยาการปิดวงภายในโมเลกุลให้สารประกอบคาร์โบไซคลิก

จากการศึกษาปฏิกิริยาข้างต้นนี้สามารถสรุปได้ทั้งสมการ (1) และ (2) สมการ (2) เป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจ เพราะสามารถนำมาประยุกต์ในการสังเคราะห์ทางเคมีได้อย่างกว้างขวาง สำหรับสภาวะที่เหมาะสมในการทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวคือ  $\text{NaCNBH}_3/\text{AIBN}/t\text{-butanol}$



## ABSTRACT

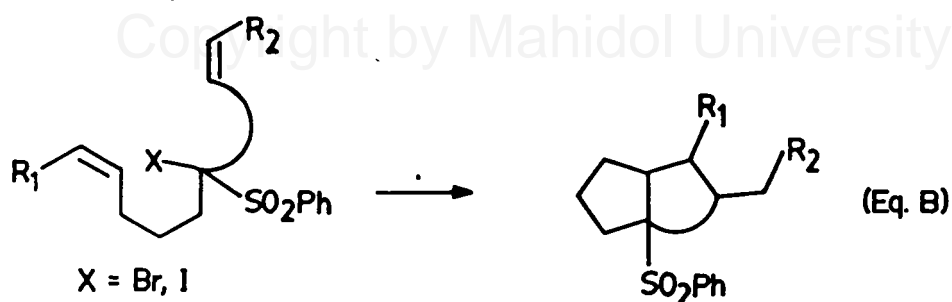
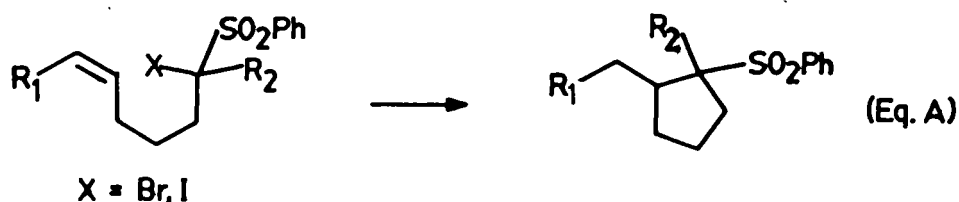
Methods for generating  $\alpha$ -sulfonyl radical from both  $\alpha$ -bromo- and  $\alpha$ -iodosulfonyl compounds were investigated. Five different reagents were employed i.e. :

1.  $h\nu$ /t-butanol
2.  $Bu_3SnH$ /AIBN/benzene
3.  $NaCNBH_3$ /AIBN/ $Bu_3SnCl$ /t-butanol
4.  $Co_2(CO)_8$  in hexane, benzene, DME or t-butanol
5.  $Mo(CO)_6$ /DME.

The generated  $\alpha$ -sulfonyl radical could undergo three main type of reactions i.e.

1. Reduction to give the corresponding dehalogenated sulfonyl compounds.
2. Loss of hydrogen radical to give the corresponding unsaturated dehalogenated sulfonyl compounds.
3. Intramolecular cyclization on to the olefinic moiety to give carbocyclic compounds.

From a synthetic application point of view, the reaction of the type B is the most interesting. The reaction of this type could be summarized in equations A and B



It was found that the reaction conditions best for affecting the transformation shown in equations A and B is  $\text{NaCNBH}_3/\text{AIBN}/\text{Bu}_3\text{SnCl}/t\text{-butanol}$ .

The utilization  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  and  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  for generating the  $\alpha$ -sulfonyl radical has been reported for the first time.

