

610946928

PART I : SAMARIUM IODIDE MEDIATED REDUCTION OF α -HALO- β -HYDROXY PHENYL SULFONE DERIVATIVES

PART II : ADDITION OF α -PHENYLSULFONYL RADICAL TO AROMATIC RING: SYNTHESIS OF PROTOBERBERINE RING SYSTEM

SAENGVIMON U-THET



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

**With compliments
of**

SAENGVIMON U-THET *MAHIDOL UNIVERSITY*

IN
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY

1997

TH
S127p
1997

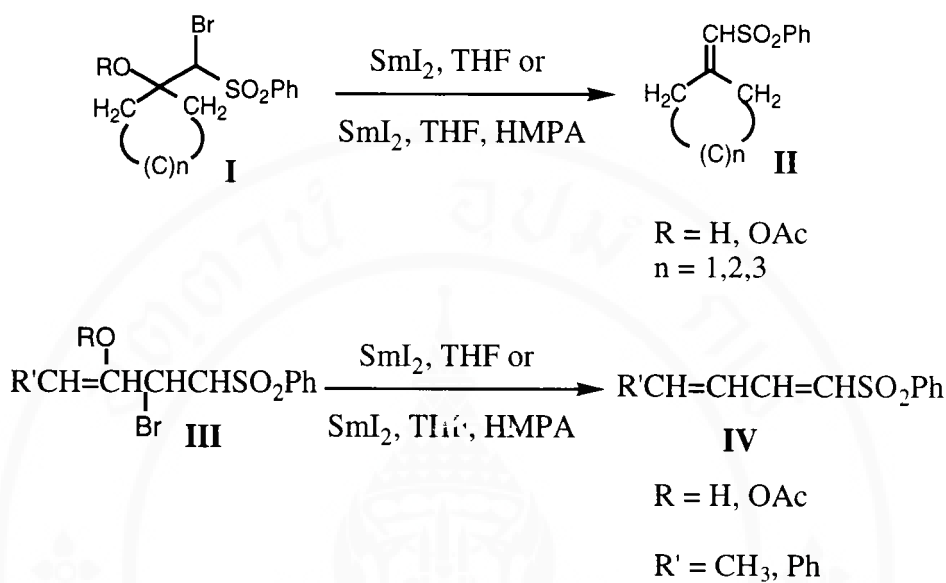
ชื่อวิทยานิพนธ์	ตอนที่ 1	ปฏิกิริยารีดักชันของอนุพันธ์ของสารประกอบจำพวก อัลฟา-ฮาโล-เบตา-ไฮดรอกซีฟีนิลซัลโฟน โดยชามาเรียมไอโอดี
	ตอนที่ 2	การเติมสารประกอบจำพวกอัลฟา-ฟีนิลซัลโฟนิล แรดิคัลที่วงแหวนอะโรมาติก: การสังเคราะห์สารประกอบโปรโตเบอเบอรีน
ผู้วิจัย		แสงวิมล อุเทศ
ปริญญา		วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (อินทรีย์เคมี)
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์		วิชัย รุ่งตระกูล, Ph.D. มนัส พรหมโคตร, Dr. rer. nat ปทุมรัตน์ ตูจินดา, Ph.D.
วันที่สำเร็จการศึกษา		10 กรกฎาคม พ.ศ. 2540

บทคัดย่อ

ตอนที่ 1

การศึกษาปฏิกิริยาของสารประกอบ อัลฟา-โบรม-เบตา-ไฮดรอกซีฟีนิลซัลโฟนและอัลฟา-โบรม-เบตา-อะเซทอกซีฟีนิลซัลโฟนกับชามาเรียมไอโอดีใน THF ทั้งในกรณีที่เติมและไม่เติม HMPA ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นคือ สารประกอบไวนิลซัลโฟน สารประกอบจำพวก 1-ฟีนิลซัลโฟนิล-1,3-บิวตะไดอิน สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้วิธีเดียวกัน (แผนภาพที่ 1)

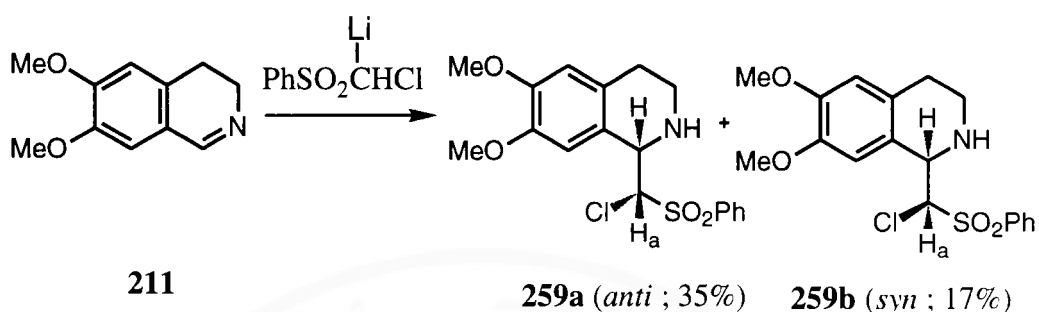
แผนภาพที่ 1



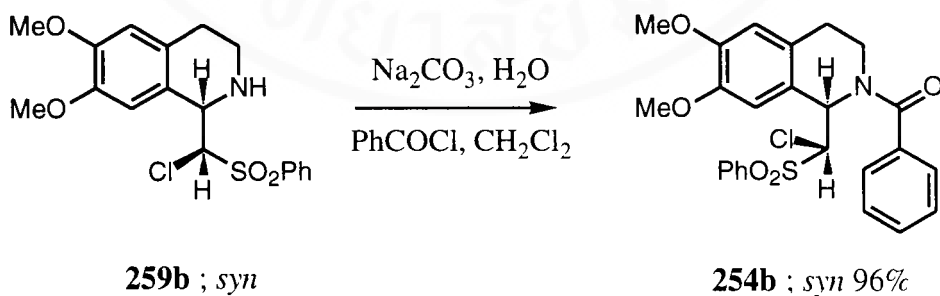
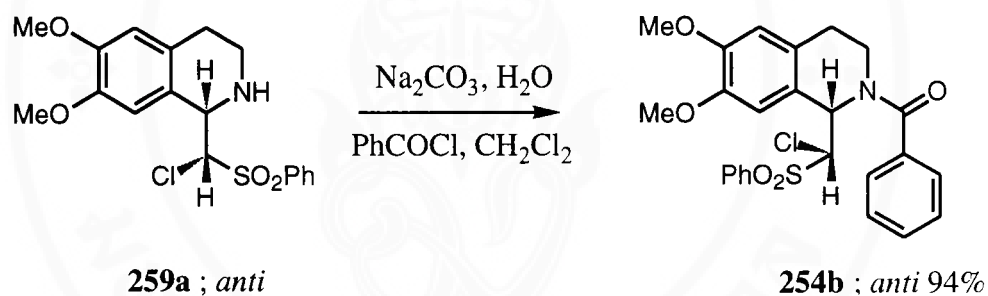
การเติม HMPA พบว่าไม่ทำให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามบางปฏิกิริยาของอัลฟา-โบรมอ-เบตา-ไฮดรอกซีฟีนนิลซัลโฟนกับซามาเรียมไอโอไดด์ที่เติม HMPA ให้สารผลิตภัณฑ์ไวนิลซัลโฟนในปริมาณต่ำลง ขณะที่ปฏิกิริยาของสารประกอบอัลฟา-โบรมอ-เบตา-อะเซทอกซีฟีนนิลซัลโฟนให้ผลิตภัณฑ์ไวนิลซัลโฟนในปริมาณสูงกว่าสารประกอบอัลฟา-โบรมอ-เบตา-ไฮดรอกซีฟีนนิลซัลโฟน

ตอนที่ 2

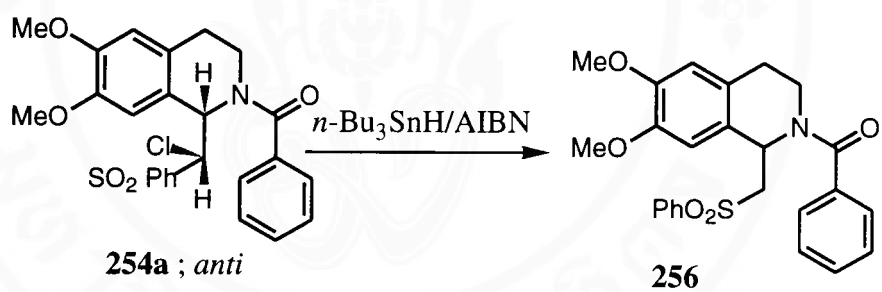
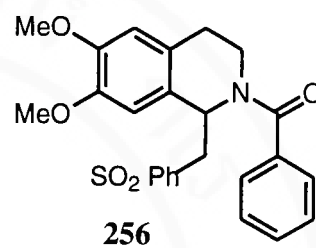
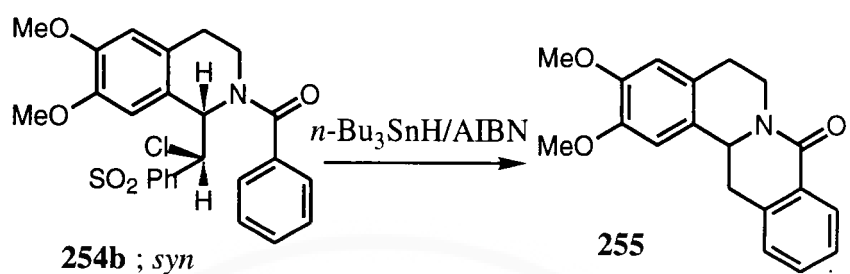
ปฏิกิริยาของสารประกอบอัลฟา-ลิธีโอคลอโรเมทิลฟีนนิลซัลโฟน กับสารประกอบ 6,7-ไดเมทท็อกซีไอโซควิโนลีน (211) ให้ผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ 259a และ 259b ในอัตรา ส่วน 2: 1



สารประกอบ **259a** และ **259b** แต่ละไอโซเมอร์ทำปฏิกิริยาเบนโซอิลเลชันให้ผลิตภัณฑ์ **254a** และ **254b** ในปริมาณสูง



สารประกอบ **254b** ทำปฏิกิริยากับ $n\text{-Bu}_3\text{SnH/AIBN}$ ให้ผลิตภัณฑ์ออกซิโปรโตเบอเบอรีน **255** และผลิตภัณฑ์รีดักชัน **256** ส่วนสารประกอบ **254a** ทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะเดียวกันให้ผลิตภัณฑ์รีดักชัน **256** เพียงอย่างเดียว



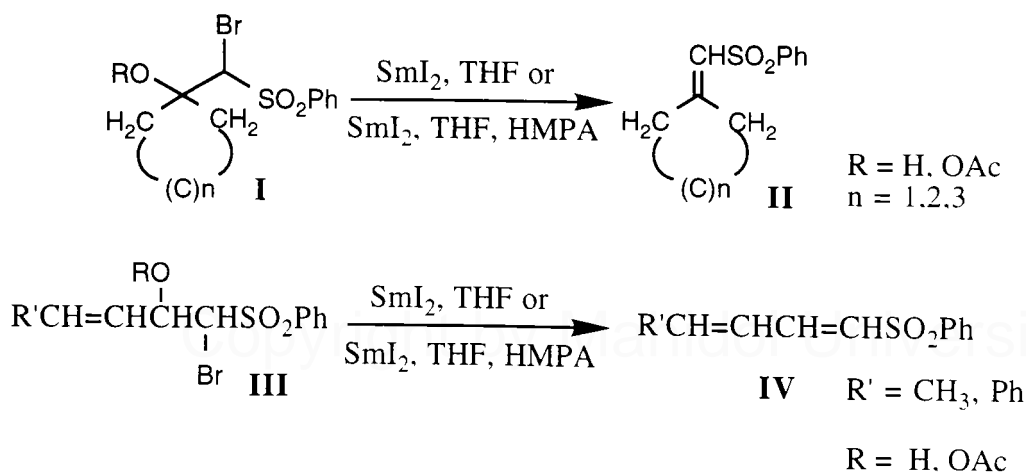
Thesis Title	Part I Samarium Iodide Mediated Reduction of α -Halo- β -Hydroxy Phenyl Sulfone Derivatives. Part II Addition of α -Phenylsulfonyl Radical to Aromatic Ring: Synthesis of Protoberberine Ring System.
Name	Saengvimon U-thet
Degree	Master of Science (Organic Chemistry)
Thesis Supervisory Committee	Vichai Reutrakul, Ph.D. Manat Pohmakotr, Dr. rer. nat. Patoomratana Tuchinda, Ph.D.
Date of Graduation	10 July B.E. 2540 (1997)

ABSTRACT

Part I

The reaction of samarium(II) iodide in THF, in the presence and absence of HMPA, with α -bromo- β -hydroxy phenyl sulfones and α -bromo- β -acetoxy phenyl sulfone derivatives was studied. The major products from these reaction were the corresponding vinyl sulfones. 1-Phenylsulfonyl-1,3-butadiene system has been successfully synthesized by this procedure (**Scheme I**).

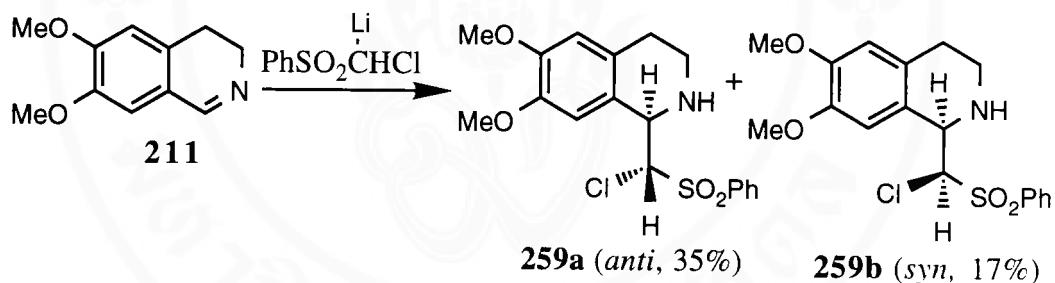
Scheme I



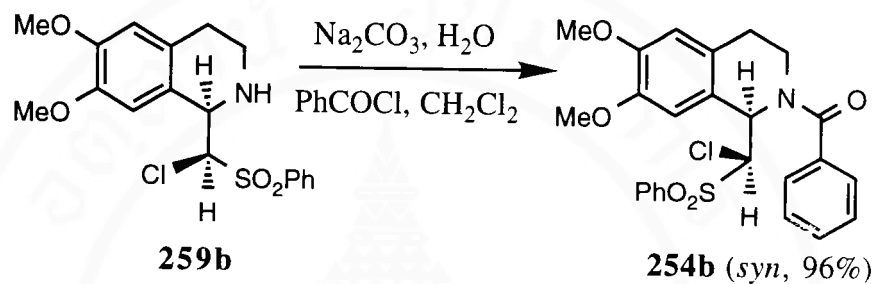
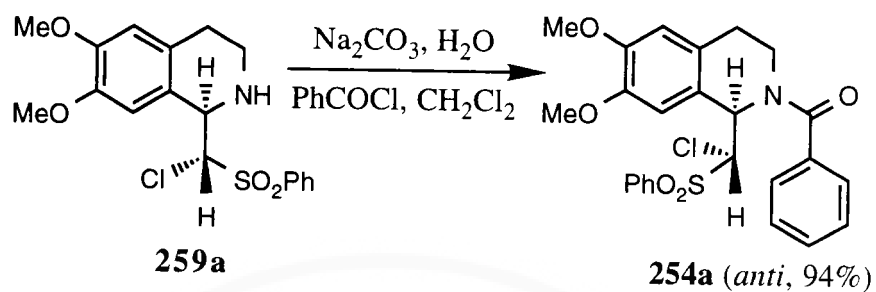
It was found that the addition of HMPA did not improve the yield of the reaction. On the contrary, in the case of the reaction of samarium(II) iodide with α -bromo- β -hydroxy phenyl sulfones, the addition of HMPA caused the lowering of the yields of the vinyl sulfones. α -Bromo- β -acetoxy phenyl sulfone derivatives gave better yields of the corresponding vinyl sulfones than the α -bromo- β -hydroxy phenyl sulfone derivatives.

Part II

The addition of α -lithio chloromethyl phenyl sulfone to 3,4-dihydro-6,7-dimethoxyisoquinoline (**211**) gave a diastereomeric mixture **259a** (*anti*) and **259b** (*syn*) in the ratio of about 2: 1.



Benzoylation of compounds **259a** and **259b** gave the products **254a** (*anti*) and **254b** (*syn*) in high yield.



The reaction of **254b** (*syn*) with $n\text{-Bu}_3\text{SnH/AIBN}$ gave oxoprotoberberine (**255**) and the reduction product **256**. Under the same reaction condition, **254a** gave only the reduction product **256**.

