

21 JUL 2000



**REACTIONS OF VICINAL DIANIONS OF
SUCCINIC ESTER DERIVATIVES**

WACHAREE HARNYING

ชื่อ: ทนถาวร
จาก
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(ORGANIC CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY**

2000

ISBN 974-664-290-1

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

JH
W1132
J000
c.2

44988 c.2

4036403 SCOC / M : MAJOR : ORGANIC CHEMISTRY : M.Sc. (ORGANIC CHEMISTRY)

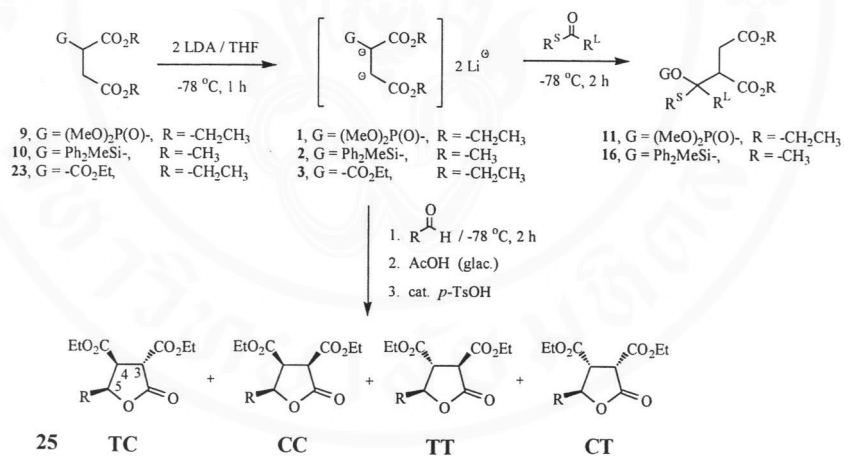
KEY WORDS : VICINAL DIANION / γ -LACTONES / (\pm)-LICHESTERINIC ACID /

(\pm)-PHASEOLINIC ACID / (\pm)-NEPHROMOPSINIC ACID /

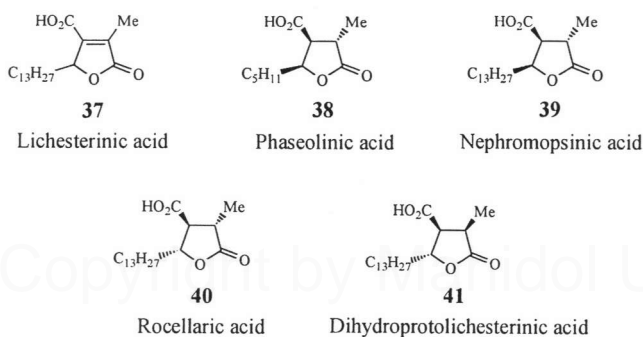
(\pm)-ROCELLARIC ACID / (\pm)-DIHYDROPROTOLICHESTERINIC ACID

WACHAREE HARNYING : REACTIONS OF VICINAL DIANIONS OF SUCCINIC ESTER DERIVATIVES. THESIS ADVISORS : MANAT POHMAKOTR, Dr.rer.nat., PATOOMRATANA TUCHINDA, Ph.D. 154 P. ISBN 974-664-290-1

The reaction of vicinal dianions **1** and **2** with carbonyl compounds at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ led to compounds **11** and **16** respectively. The formation of these compounds resulted from the 1,4-migration of $(\text{MeO})_2\text{P(O)-}$ and $\text{Ph}_2\text{MeSi-}$ groups of the initially formed adducts from carbon to oxygen which presumably proceeded after protonation. No traces of the expected γ -lactones could be detected. However, the dianion **3** could react with aldehydes and ketones leading to the expected γ -lactone **25** as the mixture of four diastereomers which consisted of the **TC**-isomer as the major isomer. Compound **25** could be isomerized to give the thermodynamically more stable **TT**-isomer by using DBU at room temperature for 2 days.



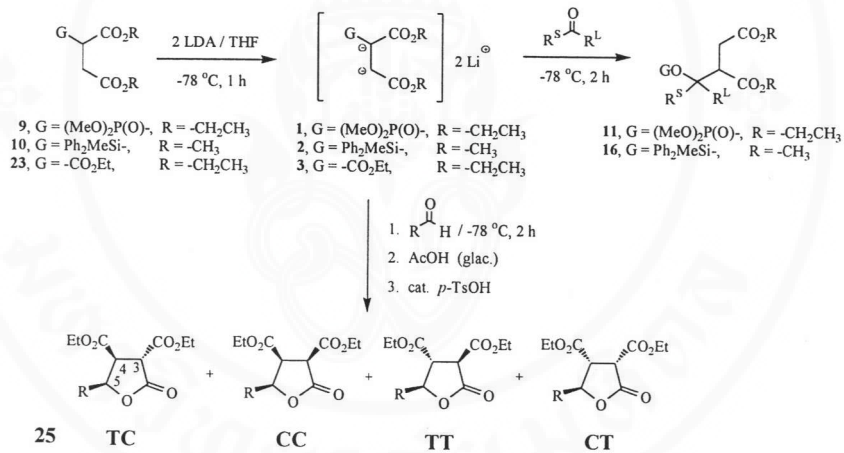
Compounds **25e** ($\text{R} = \text{H}_{11}\text{C}_5^-$) and **25f** ($\text{R} = \text{H}_{27}\text{C}_{13}^-$) could be used as the starting materials for syntheses of natural products (\pm)-lichesterinic acid (**37**), (\pm)-phaseolinic acid (**38**), (\pm)-nephromopsinic acid (**39**), (\pm)-rocellaric acid (**40**) and (\pm)-dihydroprotolichesterinic acid (**41**).



4036403 SCOC / M : สาขาวิชา : อินทรีย์เคมี ; วท. ม. (อินทรีย์เคมี)

วิธี วิทยุ : ปฏิกิริยาของ vicinal ไดแอนไอออนของสารประกอบอนุพันธ์ของซัคซินิโคเอสเทอร์ (REACTIONS OF VICINAL DIANIONS OF SUCCINIC ESTER DERIVATIVES) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ : มนต์ พรหมโคตร, Dr. rer. nat., ปทุมรัตน์ ตูจันดา, Ph.D. 154 หน้า ISBN 974-664-290-1

ปฏิกิริยาของ vicinal ไดแอนไอออน 1 และ 2 กับสารประกอบคาร์บอนิลที่อุณหภูมิ $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะให้สารประกอบ 11 และ 16 เป็นผลิตภัณฑ์ตามลำดับ ซึ่งเกิดจาก 1,4-migration ของกลุ่ม $(\text{MeO})_2\text{P(O)-}$ และ $\text{Ph}_2\text{MeSi-}$ จากคาร์บอนไปยังออกซิเจนตามลำดับ ซึ่งเราสมมติฐานว่าเกิดขึ้นหลังจากหยุดปฏิกิริยาดำเนินการ และไม่พบ γ -lactone ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ แต่อย่างไรก็ตาม ไดแอนไอออน 3 สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอัลดีไฮด์และคีโตนให้ γ -lactone 25 ซึ่งประกอบด้วย 4 diastereomers โดยมี TC-isomer เป็นไอโซเมอร์หลัก นอกจากนี้สารประกอบ 25 สามารถถูกไอโซเมอไรซ์ให้ TT-isomer เป็นไอโซเมอร์หลัก โดยใช้ DBU ที่อุณหภูมิห้องนาน 2 วัน



สารประกอบ 25e ($\text{R}^{\text{S}} = \text{H}, \text{R}^{\text{L}} = \text{H}_{11}\text{C}_5-$) และ 25f ($\text{R}^{\text{S}} = \text{H}, \text{R}^{\text{L}} = \text{H}_{27}\text{C}_{13}-$) สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบ (\pm)-lichesterinic acid (37), (\pm)-phaseolinic acid (38), (\pm)-nephromopsinic acid (39), (\pm)-rocellaric acid (40) และ (\pm)-dihydroprotolichesterinic acid (41) ซึ่งค้นพบในธรรมชาติ

