

การจัดเรียงตัวใหม่ของอิพอกไซด์ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนเหล็ก



นายสุรการ คันธวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-4080-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# REARRANGEMENT OF EPOXIDES BY IRON COMPLEXES

Mr. Surakarn Kantawong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science  
Chulalongkorn University

Academic Year 2005

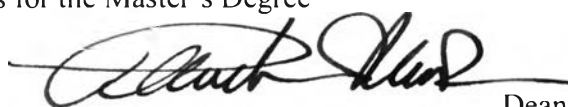
ISBN 974-17-4080-8

481920

Thesis Title                      Rearrangement of Epoxides by Iron Complexes  
By                                      Mr. Surakarn Kantawong  
Field of Study                      Petrochemistry and Polymer Science  
Thesis Advisor                      Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.

---

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment  
of the Requirements for the Master's Degree



..... Dean of the Faculty of Science  
(Professor Piamsak menasveta, Ph.D.)

#### THESIS COMMITTEE

..... Chairman  
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

*Warinthorn Chavasiri* ..... Thesis Advisor  
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

*W. Trakarnpruk* ..... Member  
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

*Nuanphun Chantarasiri* ..... Member  
(Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

*Oravan Sanguanruang* ..... Member  
(Oravan Sanguanruang, Ph.D.)

สารการ ค้นคว้า : การจัดเรียงตัวใหม่ของอีพอกไซด์โดยสารประกอบเชิงซ้อนเหล็ก  
(REARRANGEMENT OF EPOXIDES BY IRON COMPLEXES) อ. ที่ปรึกษา:  
ผศ. ดร.วรินทร์ ชวศิริ, 62 หน้า. ISBN 974-17-4080-8.

อีพอกไซด์เป็นสารชั้นกลางชนิดหนึ่งที่มีประโยชน์ทางเคมีสังเคราะห์ เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่ายจากวิธีการต่างๆ และมีความไวต่อปฏิกิริยาสูง ทำให้สามารถเปลี่ยนเป็นสารอื่นๆ ได้หลายชนิด เช่น แอลดีไฮด์และคีโตน งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะพัฒนาวิธีการใหม่ เพื่อเตรียมสารประกอบคาร์บอนิล โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนเหล็กแอเซทิลแอซีโทเนทเป็นรีเอเจนต์ในการจัดเรียงตัวใหม่ของอีพอกไซด์ที่มีหมู่เอริลเป็นหมู่แทนที่ กลไกปฏิกิริยาเกิดผ่านการย้ายตำแหน่งของหมู่ไฮโดรเจน การแตกพันธะคาร์บอนกับออกซิเจนและประจุบวกโดยมีกรดลิวอิสเป็นตัวส่งเสริม ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคีโตนเท่านั้น ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรง และใช้ตัวทำละลายที่หาได้ง่าย เช่น เฮกเซนและเอทิลแอซีเตต โดยภาวะที่เหมาะสมสำหรับการจัดเรียงตัวใหม่ สามารถนำไปใช้กับอีพอกไซด์ที่มีหมู่เอริลเป็นหมู่แทนที่ชนิดอื่นๆ พบว่าได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในระดับปานกลางถึงสูง

สาขาวิชา .... ปีโทเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ..... ลายมือชื่อนิสิต ..... ด.ช.ณัฐ ..... ด.น.ดวงดี .....  
ปีการศึกษา ..... 2548 ..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... อ.ดร.วรินทร์ ..... ๖๖๖๖

## 4672467023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: REARRANGEMENT / EPOXIDE / IRON

SURAKARN KANTAWONG: REARRANGEMENT OF EPOXIDES BY IRON COMPLEXES. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. WARINTHORN CHAVASIRI, Ph.D., 62 pp. ISBN 974-17-4080-8.

Epoxides are one of the most useful and versatile intermediates in organic synthesis due to their high reactivity and easy availability through a wide variety of methods, and also undergo numerous modes of subsequent transformation. This work focused on the development of a new synthetic methodology for the preparation of carbonyl compound. With the use of iron(III) acetylacetonate as a reagent, the rearrangement of aryl-substituted epoxides with hydride migration was proceeded to only ketone product *via* Lewis acid promoted C-O bond cleavage and cationic species. This method was carried out in short period of time under mild conditions using commercial solvents, such as hexane and EtOAc. The optimized conditions were accomplishedly applied to the rearrangement of a variety of different aryl-substituted epoxides to furnish the desired products in moderate to excellent yields.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature *Surakarn Kantawong*  
Academic year .....2005 ..... Advisor's signature *W. Chavasiri*

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his gratitude to his advisor, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for his very kind assistant, generous guidance and encouragement throughout the course of this research. In addition, the author also wishes to express deep appreciation to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, Associate Professor Dr. Nuanphun Chantarasiri and Dr. Oravan Sanguaruang serving as the chairman and member of this thesis committee, respectively, for their valuable suggestion and comments.

Appreciation is also extended to the Department of Chemistry and Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University for granting financial support to fulfill this study and provision of experimental facilities.

A deep affectionate gratitude is acknowledged to his parents for their love, understanding, encouragement and support throughout the entire course of study. Thanks to his friends for friendship and helps throughout the entire course of study. Without them, the author would never have been able to achieve this goal.

# CONTENTS

	<b>Pages</b>
Abstract in Thai .....	iv
Abstract in English .....	v
Acknowledgements .....	vi
Contents .....	vii
List of Figures.....	x
List of Tables.....	xi
List of Schemes .....	xii
List of Abbreviations .....	xiii
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
1.1 Literature review on the rearrangement of epoxides .....	1
1.1.1 By acids .....	2
1.1.2 By salt bases .....	3
1.1.3 By Lewis acid .....	5
1.2 The goal of this search.....	10
<b>II EXPERIMENTAL.....</b>	<b>11</b>
2.1 General procedure.....	11
2.2 Chemical reagents.....	11
2.3 Synthesis of ligand.....	11
2.3.1 Synthesis of benzoylacetone.....	11
2.4 Synthesis and characterization of catalysts .....	12
2.4.1 Synthesis of Fe(BZA) <sub>3</sub> .....	12
2.4.2 Synthesis of carboxylate complexes.....	12
2.4.3 Synthesis of Fe(TFA) <sub>3</sub> .....	12
2.4.4 Synthesis of Fe(TCA) <sub>3</sub> .1.5H <sub>2</sub> O .....	13
2.5 Synthesis of authentic sample.....	13
2.6 Synthesis of starting materials.....	14
2.6.1 Synthesis of styrene oxide derivatives.....	14

2.6.2	Synthesis of $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone oxide and 1,1-diphenylethylene oxide .....	14
2.6.3	Synthesis of anethole oxide .....	15
2.7	The general procedure for the rearrangement of epoxides .....	15
2.8	Study on the optimum conditions for the rearrangement of styrene and other epoxides .....	16
2.8.1	Effect of the amount of iron complexes .....	16
2.8.2	Effect of atmosphere.....	16
2.8.3	Effect of time and temperature .....	16
2.8.4	Effect of types of iron complexes.....	16
2.8.5	Effect of solvent.....	16
2.8.6	Kinetics study on styrene oxide by $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....	17
2.9	Competitive study on the rearrangement of epoxides .....	17
2.10	Rearrangement of various selected epoxides.....	17
2.11	General isolation procedure .....	17
<b>III</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION.....</b>	<b>18</b>
3.1	The optimum conditions for the rearrangement of styrene oxide by $\text{FeCl}_3$ .....	18
3.1.1	Effect of the amount of $\text{FeCl}_3$ on styrene oxide rearrangement .....	19
3.1.2	Effect of reaction atmosphere on styrene oxide rearrangement .....	21
3.1.3	Study on the effect of reaction time and temperature on styrene oxide rearrangement catalyzed by $\text{FeCl}_3$ .....	22
3.2	Effect of $\text{FeCl}_3$ on selected epoxides.....	24
3.3	Effect of type of iron complexes on styrene oxide rearrangement .....	26
3.4	Study on the optimum conditions for the rearrangement of styrene oxide by $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....	27
3.4.1	Effect of reaction time and temperature on the rearrangement of styrene oxide by $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....	28
3.4.2	Effect of the amount of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ on rearrangement of styrene oxide .....	29



3.4.3 Kinetics study on rearrangement of styrene oxide by Fe(acac) <sub>3</sub> .....	29
3.4.4 Effect of solvent on styrene oxide rearrangement by Fe(acac) <sub>3</sub> .....	30
3.5 Rearrangement of selected aryl-substituted epoxides by Fe(acac) <sub>3</sub> .....	33
3.5.1 Rearrangement of styrene oxide derivatives .....	34
3.6 Competitive study on the rearrangement of styrene oxide and its derivatives .....	39
3.7 Rearrangement of substituted styrene oxides .....	39
3.8 Rearrangement of other selected aryl-substituted epoxides .....	44
<b>IV CONCLUSION</b> .....	55
REFERENCES .....	57
VITA .....	62

## LIST OF FIGURES

Figures	Pages
3.1 Effect of reaction time on styrene oxide rearrangement at room Temperature catalyzed by FeCl <sub>3</sub> .....	23
3.2 Kinetic study of the rearrangement on styrene oxide .....	30
3.3 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4-methylstyrene oxide.....	35
3.4 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4-chlorostyrene oxide.....	36
3.5 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4-methoxystyrene oxide.....	37
3.6 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of α-methylstyrene oxide .....	40
3.7 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of β-methylstyrene oxide.....	41
3.8 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of phenylacetaldehyde.....	43
3.9 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of propiophenone.....	44
3.10 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of benzalacetophenone oxide .....	45
3.11 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 1,1-diphenylethylene oxide.....	46
3.12 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of anethole oxide .....	47
3.13 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of benzyl phenyl ketone .....	49
3.14 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 1,1-diphenylacetaldehyde .....	50
3.15 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4-methoxypropiophenone .....	51

## LIST OF TABLES

<b>Tables</b>	<b>Pages</b>
3.1 Effect of the amount of FeCl <sub>3</sub> on styrene oxide rearrangement .....	19
3.2 Effect of reaction atmosphere on styrene oxide rearrangement .....	22
3.3 Effect of reaction time and temperature on styrene oxide rearrangement.....	23
3.4 Rearrangement of selected epoxides by FeCl <sub>3</sub> .....	25
3.5 Effect of iron salts and complexes on styrene oxide rearrangement .....	26
3.6 Effect of reaction time and temperature on the rearrangement of styrene oxide by Fe(acac) <sub>3</sub> .....	28
3.7 Effect of the amount of Fe(acac) <sub>3</sub> on styrene oxide rearrangement .....	29
3.8 Effect of solvent on styrene oxide rearrangement .....	31
3.9 Effect of solvent and the amount of Fe(acac) <sub>3</sub> on styrene oxide rearrangement .....	32
3.10 Effect of a mixture of hexane and EtOAc on styrene oxide rearrangement by Fe(acac) <sub>3</sub> .....	33
3.11 Rearrangement of styrene oxide and its derivatives by Fe(acac) <sub>3</sub> .....	38
3.12 Competition study on the rearrangement of styrene oxide and derivatives ..	39
3.13 Effect of substituent on the rearrangement of substituted styrene oxides .....	42
3.14 Rearrangement of selected epoxides .....	48

## LIST OF SCHEMES

Schemes	Pages
3.1 Proposed mechanistic pathway of the rearrangement of styrene oxide to acetophenone and phenylacetaldehyde.....	20
3.2 Proposed mechanistic pathway for the formation of 2-chloro-2-phenylethanol .....	21
3.3 Mechanistic pathway of rearrangement of epoxides by $\text{InCl}_3$ to phenylacetaldehyde.....	52
3.4 Mechanistic pathway of rearrangement of epoxides by $\text{Fe}(\text{acac})_3$ to acetophenone .....	53

## LIST OF ABBREVIATIONS

$\delta$	chemical shift
$J$	coupling constant (NMR)
$\text{cm}^{-1}$	unit of wavelength
$^{\circ}\text{C}$	degree celsius
$\text{CDCl}_3$	deuterated chloroform
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	dichloromethane, methylene chloride
d	doublet (NMR)
dd	doublet of doublets (NMR)
EtOAc	ethyl acetate
g	gram(s)
Hz	hertz
hr	hour(s)
IP	induction period
IR	infrared
KBr	potassium bromide
LiCl	lithium chloride
m	medium (IR)
m.p.	melting point
mL	milliliter(s)
mM	millimolar
mmol	millimole
mg	milligram(s)
min	minute(s)
m	multiplet (NMR)
MB	mass balance
NMR	nuclear magnetic resonance
s	singlet (NMR)
TLC	thin layer chromatography
t	triplet (NMR)