

## 五圓雜環芳香族化合物在有機合成上之應用(八)

計劃編號: NSC88-2113-M009-006

執行期間: 87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

計劃主持人: 吳獻仁 交通大學應用化學系教授

### 摘要

本研究計劃中的下面各子題目已被完成:

- (1) 新骨架之 tetraoxa-cage 化合物之合成.
- (2) pentaoxa[5]peristylenes 之合成
- (3) 嘗試合成 Hexaoxa[6]peristylenes
- (4) Oxa-cage 化合物之化學轉換
- (5) Oxa-cage 化合物在 facial selectivity 上之應用之初步探討

關鍵字: Oxa-cages 之合成

### Abstract

The following subjects of this project have been accomplished.

- (1) Synthesis of new type of tetraoxa-cage compounds.
- (2) Synthesis of pentaoxa[5]peristylenes.
- (3) Attempts for the synthesis of hexaoxa[6]peristylenes.
- (4) Chemical transformations of tetraoxa-cage compounds.
- (5) Preliminary study on the  $\pi$ -facial selectivity of oxa-cages.

### (一) 緒論

籠狀化合物的合成及其化學性質之研究很受到理論有機學家及有機合成化學家的重視。<sup>(1)</sup> 而相對地, 雜環籠狀化合物的合成, 化學性質及其應用, 則較少被研究。不過, 在文獻報導上,

有一些關於 oxa-cage 化合物之合成及化學性質之研究報告。<sup>(2)</sup> 本研究室在幾年前曾以臭氧裂解反應方法合成出在骨架上含有四個氧原子的新奇 oxa-cage 化合物,<sup>(3)</sup> 並接著進行了一系列系統性之研究,<sup>(4)</sup> 上述結果已發表了約二十篇論文,<sup>(5)</sup> 本研究計劃是繼續進行合成各種不同骨架之 oxa-cages 及對其應用作初步之探討, 今將本計劃所完成之研究成果報告如下。

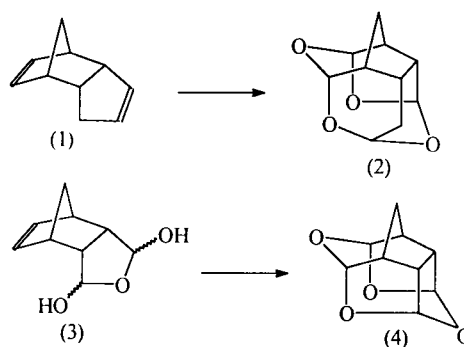
### (二) 結果與討論

今將本研究計劃的各子題之研究結果報告如下:

- (1) 新骨架之 tetraoxa-cage 化合物之合成.

我們已順利地利用 Scheme 1 來完成新骨架之 tetraoxa-cage 化合物之合成, 此一成果將待整理後發表

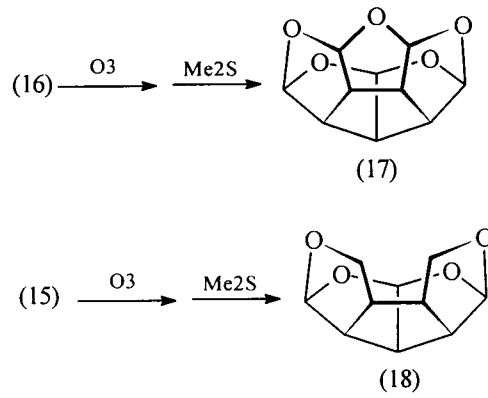
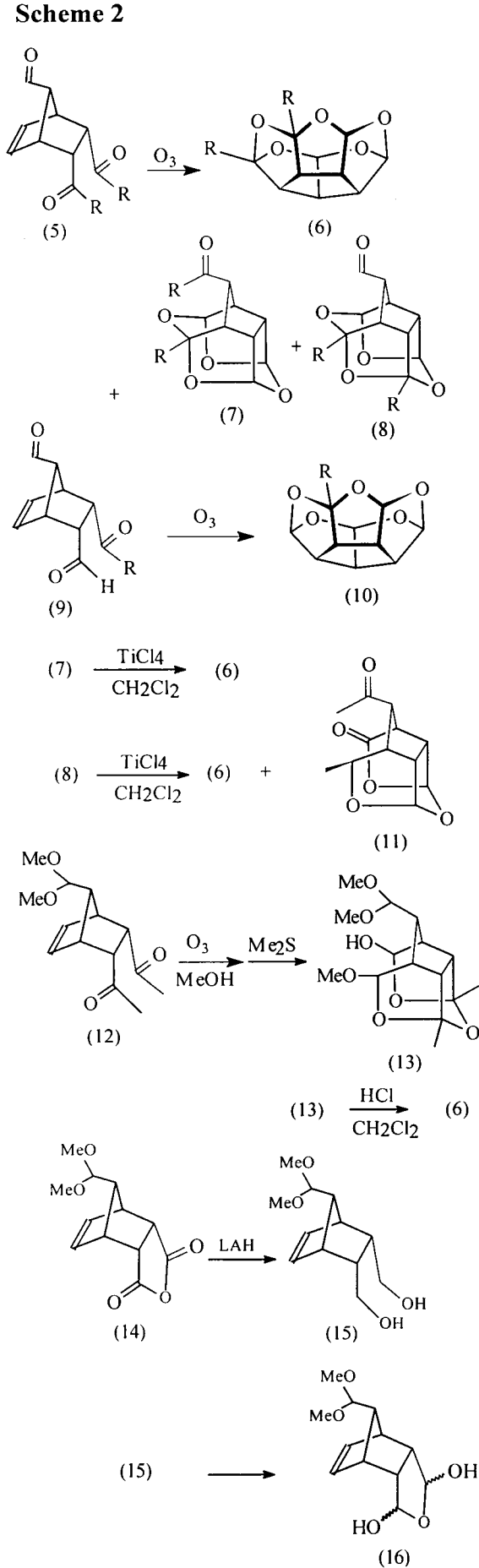
#### Scheme 1



- (2) Pentaoxa[5]peristylenes 之合成

我們已順利地利用 Scheme 2 完成 pentaoxa[5]peristylenes 之合成, 並已發表於 *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1576.

**Scheme 2**

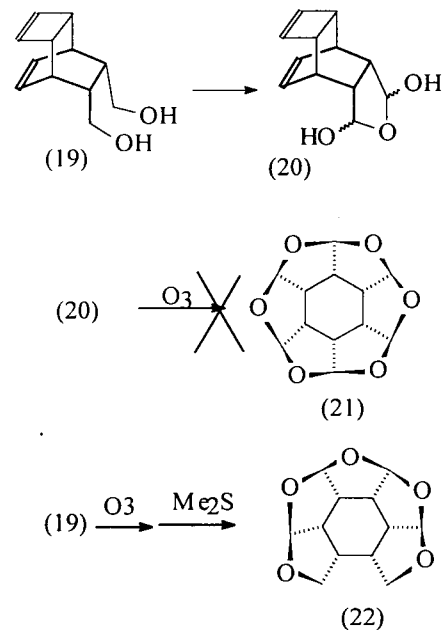


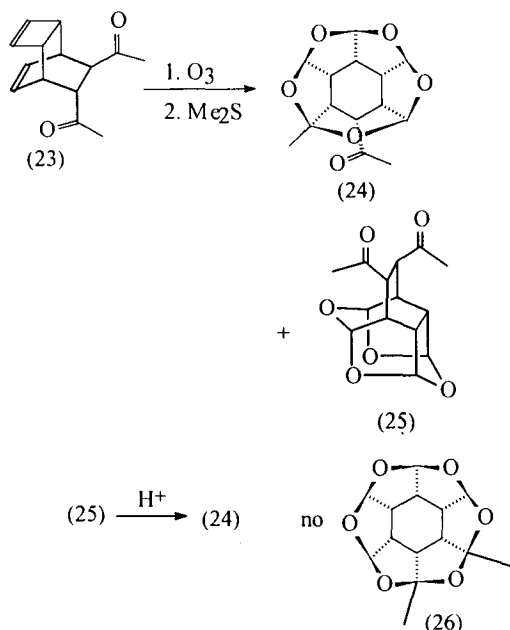
Pentaoxa[5]peristylanes (6) 可以直接由化合物(5)臭氧裂解而得，同時亦由 tetraoxa-cage 化合物(7)及(8)經由  $TiCl_4$  催化經重排反應而得。另外我們成功地合成其母體化合物(17)及另一新結構之化合物(18)，以上的 pentaoxa[5]peristylanes 之合成，所使用之 sequence 均很短，且產率均高，即是非常有效的合成方法。

(3) 嚐試合成 hexaoxa[6]peristylanes

我們曾經利用 Scheme 3 來合成 hexaoxa[6]peristylanes 但是沒有成功，不過可以合成新型骨架之 pentaoxa-cage 化合物，此一部份結果待整理後發表。

**Scheme 3**

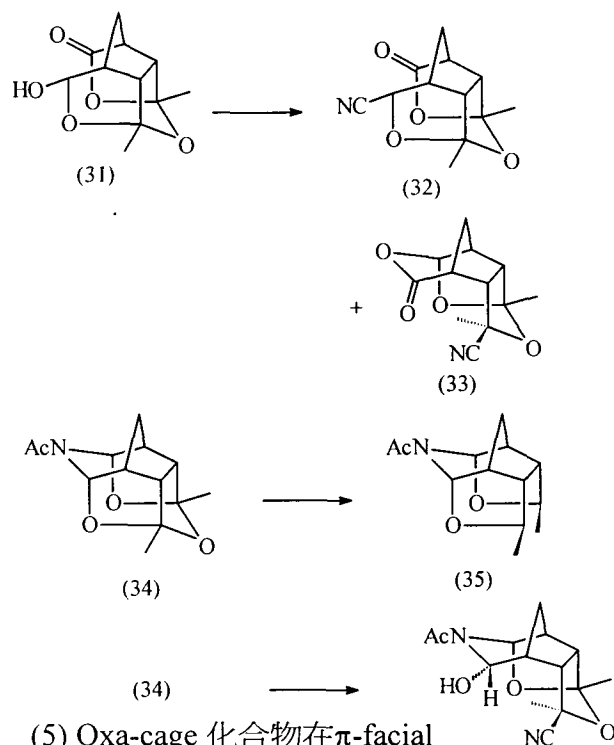
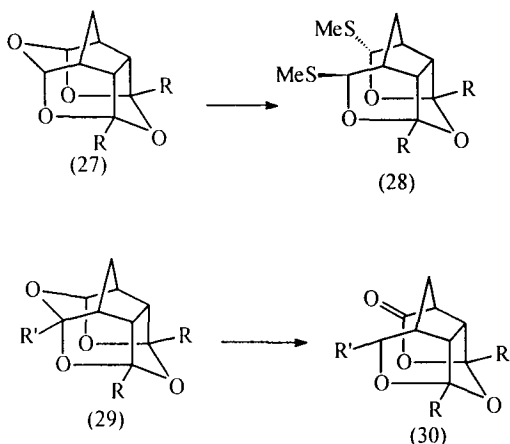




#### (4) Oxa-cage 化合物之化學轉換

在上一研究計劃中，我們已報告過 tetraacetal tetraoxa-cage 化合物的化學轉換，而在本研究計劃中我們繼續對此種 tetraoxa-cage 化合物的化學轉換作更多的研究，並得到更多的成果，如 Scheme 4 所示此一結果的一部份已發表於 *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3208 及 *J. Chin. Chem. Soc.* **1997**, 44, 71. 並有部份待整理後發表。

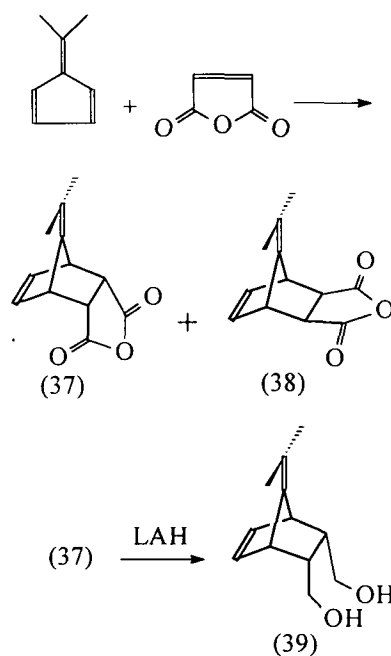
#### Scheme 4

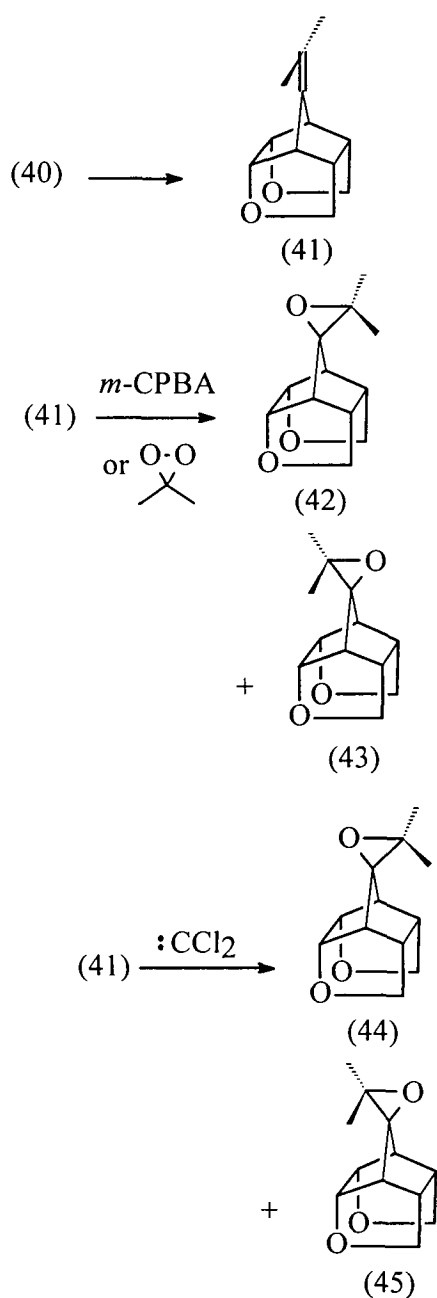


#### (5) Oxa-cage 化合物在 $\pi$ -facial selectivity 上之應用之初步探討<sup>(36)</sup>

我們利用 Scheme 5 來合成 dioxo-cage 化合物，並初步研究它們的  $\pi$ -facial selectivity 問題。

#### Scheme 5





參考文獻:

- (1) Reviews: (a) Eaton, P. E. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421.  
 (b) Griffin, G. W.; Marchand, A. P. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 997.
- (2) (a) Mehta, G.; Nair, M. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 472.  
 (b) Marchand, A. P.; Chou, T. C. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2655. (c) Suri, S. C. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4153.
- (3) 林助強碩士論文, 交大應化所(1988)

- (4) (a) 林助強博士論文, 交大應化所(1996). (b) 蔡世華博士論文, 交大應化所(1996). (c) 陳志豪博士論文, 交大應化所(1997).
- (5) (a) Wu, H. J.; Huang, F. J.; Lin, C. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 770. (b) Wu, J. J.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7558. (c) Lin, C. C.; Huang, F. J.; Lin, H. C.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1996**, *43*, 177. (d) Lin, J. C.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1995**, *42*, 815. (e) Wu, H. J.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3820. (f) Lin, C. C.; Wu, H. J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9353. (g) Lin, C. C.; Wu, H. J. *Synthesis* **1996**, 715. (h) Wu, C. Y.; Lin, C. C.; Lai, M. C.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1996**, *43*, 187. (i) Wu, H. J.; Wu, C. Y.; Lin, C. C. *Chin. Chem. Lett.* **1996**, *7*, 15. (j) Wu, H. J.; Chern, J. H.; Wu, C. Y. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2401. (k) Lin, R. L.; Wu, C. Y.; Chern, J. H.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1996**, *43*, 289. (l) Wu, H. J.; Tsai, S. H.; Chung, W. S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 375. (m) Wu, H. J.; Chao, C. S.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7687. (n) Tsai, S. H.; Wu, H. J.; Chung, W. S. *J. Chin. Chem. Soc.* **1996**, *43*, 445. (o) Wu, H. J.; Tsai, S. H.; Chern, J. H.; Lin, H. C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6367. (p) Wu, H. J.; Tsai, S. H.; Chung, W. S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8209. (q) Lin, H. C.; Wu, C. Y.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1997**, *44*, 609.

本計劃研究成果所發表之論文:

- (1) Wu, H. J.; Chern, J. H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3208.
- (2) Wu, H. J.; Chern, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2887.
- (3) Wu, H. J.; Chern, J. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 547.
- (4) Chern, J. H.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1997**, *44*, 71.
- (5) Chern, J. H.; Wu, H. J. *Tetrahedron* **1998**, *53*, 5687.
- (6) Wu, H. J.; Wu, C. Y. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1576.