

Sultine 化合物的合成以及它作為雙自由基與鄰醌二烯前驅物的反應研究

研究生：紀志欽

指導教授：鍾文聖 博士

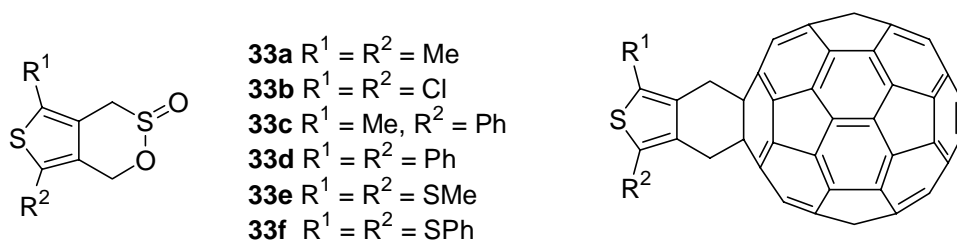
國立交通大學應用化學研究所

中文摘要

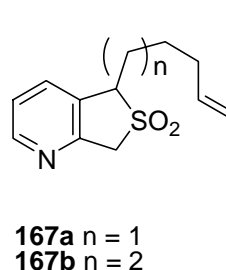
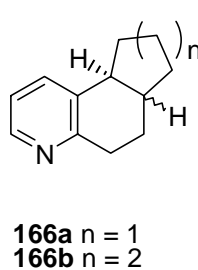
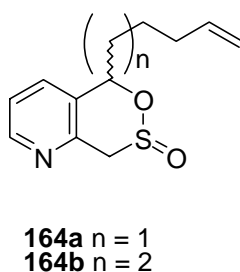
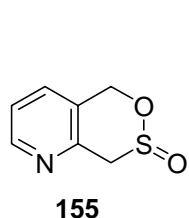
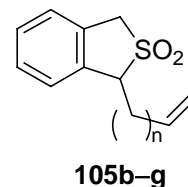
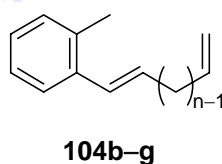
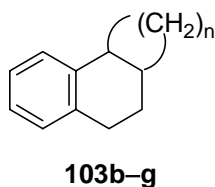
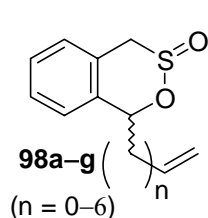
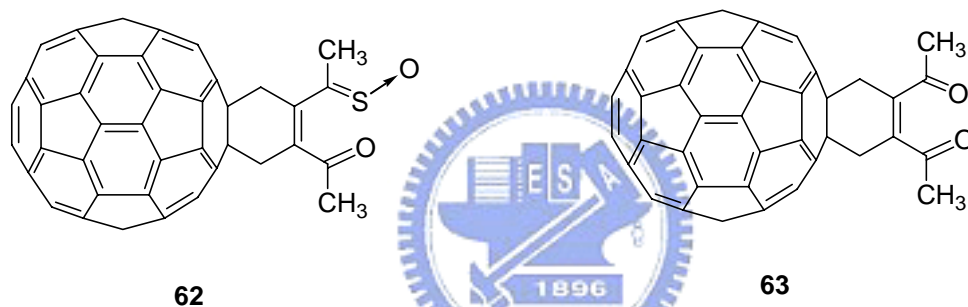
本論文主要探討以 sultine 當作 non-Kekulé 雙自由基及鄰醌二烯的前驅物，經熱化學反應脫除二氧化硫分子，可與親雙烯體進行 Diels-Alder 反應。我們成功的合成出 2,5-雙取代噻吩 sultine (**33e,f**)，在鄰二氯苯的迴流溫度下生成 non-Kekulé 雙自由基中間體並與 C₆₀ 反應，而獲得 1:1 及 2:1 加成產物。經由變溫 ¹H NMR 實驗發現，C₆₀ 單一加成產物其上六員環構形交換的活化能 (ΔG_c^\ddagger) 分別是 **57e** (14.6 kcal/mol) 及 **57f** (14.0 kcal/mol)，與文獻記載的碳環衍生物之活化能值相近。以 PM3 理論計算，說明影響活化能 (ΔG_c^\ddagger) 的主要原因是六員環的鍵角與鍵長。嘗試以微波加速 sultine **33a-f** 與 C₆₀ 反應，由迴流加熱 2-24 小時縮短至 4 分鐘，且單一及二次加成產物的比例由 2-3:1 提升至 3.5-6:1。化合物 **57a** 經照光產生單態氧與 2,5-二甲基噻吩部份反應，生成新化合物 **62** (sulfine-enone) 及 **63** (endione)。

成功合成 C-1 含長碳鏈的烯類取代的 benzosultine **98b-g**，經加熱生成鄰醌二烯中間體，可進行[1,5]-氫轉移反應、分子內 Diels-Alder 加成反應與 sulfolene 異構化反應的競爭反應。碳鏈為丙烯及丁烯的化合物 **98b,c** 反應結果僅得到異構化產物 **105b,c**；碳鏈為戊烯及己烯的化合物 **98d,e** 反應結果以異構化產物為主，三環結構其次，及極少量的[1,5]-氫轉移產物；碳鏈為庚烯及辛烯的化合物 **98f,g** 反應結果以異構化產物為主，其次是[1,5]-

氫轉移產物，並沒有得到分子內 Diels-Alder 加成產物。我們也以相似的方法合成 pyridinosultine **155** 和 **164a,b**，其中含戊烯及己烯基取代的化合物 **164a,b** 經高溫封管進行分子內 Diels-Alder 加成反應，生成三環結構的化合物 **166a,b** 及異構化產物 **167a,b**，總產率分別為 73% 及 50%。



57a-f



The Synthesis of Sultines and Their Reactions as Precursors of Biradicals and *o*-Quinodimethanes

Student: Chih-Chin Chi

Advisor: Dr. Wen-Sheng Chung

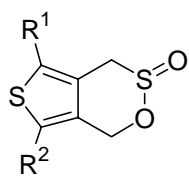
Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

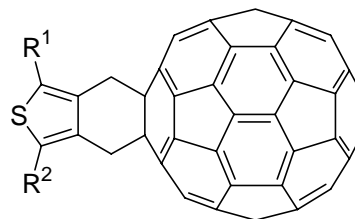
The goals of our research are to synthesize various sultines as precursors of non-Kekulé biradicals and *o*-quinodimethanes. When heated in the presence of dienophiles, the sultines underwent elimination of SO₂, and underwent Diels–Alder reactions with the thus formed reactive intermediates. For example, 2,5-disubstituted thienosultines **33e,f** gave rise to non-Kekulé biradicals under reflux condition in *o*-dichlorobenzene and gave 1:1 and 2:1 trapped products with [60]fullerene. Variable temperature ¹H NMR experiments show that the activation energy (ΔG_c^\ddagger) for the boat-to-boat inversion of C₆₀ mono-adducts **57e** and **57f** are 14.6 and 14.0 kcal/mol, respectively. These ΔG_c^\ddagger are similar to those reported in the literatures for other carbocyclic derivatives. By PM3 theoretical calculation, the main factors that affect ΔG_c^\ddagger are found to be bond angles and bond lengths of the six-membered ring that connects to [60]fullerene. Furthermore, the cycloaddition of sultines **33a–f** and C₆₀ was highly accelerated by microwave irradiation and the ratio of monoadduct vs. bisadduct also increased from 2–3:1 to 3.5–6:1. Two new compounds **62** (a sulfine-enone) and **63** (an endione) were isolated from decomposed **57a** and were found to

derive from self-sensitized singlet oxygen reaction on the 2,5-dimethylthieno moiety of **57a**.

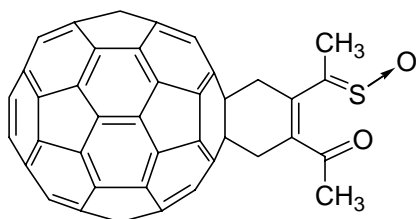
Benzenosultines **98b–g** containing long-chain olefines on C-1 were successfully synthesized in five steps. *o*-QDMs were generated by elimination of SO₂ from these sultines which then underwent competitive pathways of reactions involving [1,5]-hydride shift, intramolecular Diels–Alder cycloaddition, and sultine to sulfolene isomerization. Compounds **98b,c** containing allyl and 1-butenyl substituents led to sulfolene only. Heating compounds **98d,e** gave mainly sulfolene as the major products, tricyclic compounds as minor products, and [1,5]-hydride shift products in the least amounts. Heating compounds **98f,g** again gave sulfolenes as major products and minor [1,5]-hydride shift products, however, no Diels–Alder adducts were detected. Pyridinosultines **155** and **164a,b** can be obtained from a similar method. When compound **164a,b** containing 1-heptenyl and 1-hexenyl substituents were reacted in a sealed tube at high temperature, the tricycle **166a,b** from the expected intramolecular Diels–Alder reaction and isomerized sulfolene **167a,b** were obtained in 73% and 50% yields, respectively.



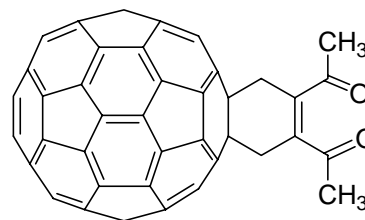
- 33a** $R^1 = R^2 = \text{Me}$
33b $R^1 = R^2 = \text{Cl}$
33c $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Ph}$
33d $R^1 = R^2 = \text{Ph}$
33e $R^1 = R^2 = \text{SMe}$
33f $R^1 = R^2 = \text{SPh}$



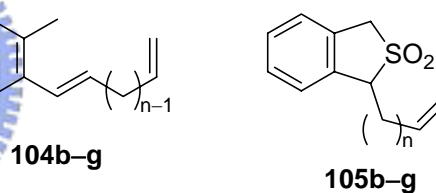
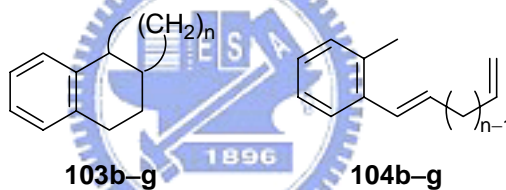
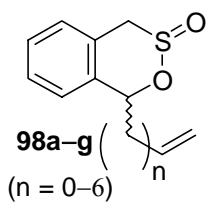
57a-f



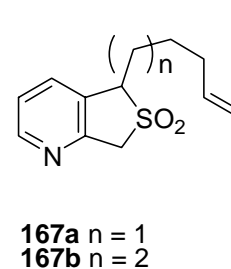
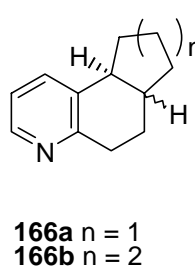
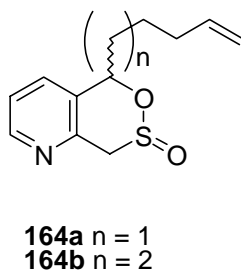
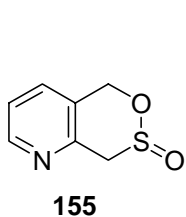
62



63



105b-g



謝誌

轉眼間，在交大度過六個年頭，一切恍如昨日。感謝指導教授鍾文聖博士在我碩、博士研究期間，給予我最大的鼓勵及完全的支持與自我發揮，無論生活上的處事之道或研究上的嚴謹態度，都使我獲益良多，在此衷心的感謝您。同時也感謝口試委員汪炳鈞、沙晉康、孫仲銘及陳錦地等老師，對論文的指導與建議，使本論文更加的完整。

感謝協助完成實驗的張秋景小姐、李蘊明小姐、中央陳鑫昌先生、中興許麗梅小姐、以及台大李錦祥先生，使本論文能建立完整的資料。

感謝安台學姐、見和學長在實驗及生活上的幫助。感謝學妹俞臻對於實驗室的盡心付出，與妳相處的這幾年總是讓我倍感溫馨，在此祝福妳。感謝凱奇、冠宏、建源，你們的加入讓我度過最開心的時光，在最低潮的時候有你們陪我走過。感謝學弟妹雅君、宥岐、明珊、亮勳、佩珍、翠蓮、豪志、志豪、明宗、義峰、怡婷、鈺婷、峻鳴、哲威、廉逸及盈豪，讓我感受當學長可以享受到的尊敬。

感謝這四年陪伴我的室友立揚，聊著共同的話題是我們之間培養的默契，祝福你一切順利。感謝現在的室友學弟明宗，在你身上我看到了嘉義人的樸實與真誠，祝福你在未來的學習生涯能一切順心。

最後，感謝我親愛的父母、大哥、二哥，你們的支持和鼓勵使我能無後顧之憂完成我的夢想，這份成果與你們一同分享。僅以此論文獻給我親愛的家人、朋友及所有關心我的人。

目錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	iii
謝誌	vi
目錄	vii
圖目錄	ix
表目錄	x
附圖目錄	xi
化合物對照表	xvii
第一章 緒論	1
1.1 Sultine 之相關文獻	2
1.1.1 Sultine 的合成方法	2
1.1.1.1 羥基與硫官能基之環化	2
1.1.1.2 含親核基之環化	4
1.1.1.3 含親電基之環化	5
1.1.1.4 經由擴環、縮環或重排反應	5
1.1.1.5 經由氧化或還原	7
1.1.1.6 其他類型的環化方法	7
1.1.2 Sultine 的反應類型	8
1.1.2.1 親核基、鹼基和親電子基的開環反應	8
1.1.2.2 脫除 SO ₂ 或 SO 反應	9
1.1.2.3 氧化和還原反應	10
1.1.2.4 環上取代基的反應	11
1.1.3 Sultine 的物理性質	11
1.1.4 Sultine 的應用	13
1.2 研究動機	15
第二章 結果與討論	16
第一部份 Non-Kekulé 雙自由基衍生物之研究 (thienosultines 與	

	C ₆₀ 之加成反應)	
2.1.1	研究背景.....	16
2.1.1.1	Non-Kekulé 雙自由基之簡介.....	16
2.1.1.2	非古典鄰醌二烯 (nonclassical <i>o</i> -QDM) 之介紹.....	19
2.1.1.3	C ₆₀ 簡介與其衍生化.....	22
2.1.2	Non-Kekulé 雙自由基前驅物之合成.....	28
2.1.3	Thienosultines 與 C ₆₀ 加成之應用.....	29
2.1.4	總結.....	44
第二部份	鄰醌二烯衍生物之研究 (benzosultines 之分子內環化 加成反應)	
2.2.1	研究背景.....	45
2.2.1.1	鄰醌二烯 (<i>o</i> -QDM) 之簡介.....	45
2.2.1.2	分子內 Diels-Alder 環化加成反應之介紹.....	47
2.2.2	鄰醌二烯 (<i>o</i> -QDM) 前驅物之合成.....	52
2.2.3	分子內 Diels-Alder 環化加成反應之探討.....	67
2.2.4	總結.....	75
第三部份	其他雜環 sultine 之合成研究	
2.3.1	母體化合物---Thienosultine 的合成.....	77
2.3.2	含噻吩之分子內環化反應.....	79
2.3.3	Thieno[3,4- <i>b</i>]pyrazinosultine 的合成.....	83
2.3.4	Pyridinosultine 的合成與其熱化學反應.....	89
第三章	結論.....	98
第四章	實驗.....	99
4.1	一般敘述.....	99
4.2	實驗步驟及光譜資料.....	101
第五章	參考文獻.....	163
附圖	173
附錄	332
著作表	335
自傳	336

圖目錄

	頁次
圖一	異原子對 TME 的微擾作用圖..... 17
圖二	單一加成產物之 ^1H NMR 變溫實驗..... 31
圖三	化合物 62 與 63 之 FT-IR 光譜..... 37
圖四	化合物 62 之 NMR 光譜..... 38
圖五	化合物 63 之 NMR 光譜..... 39
圖六	2,5-二甲基噻吩 53a 與 C_{60} 照光的 ^1H NMR 光譜分析... 42
圖七	非鏡像異構物 86 之 ^1H NMR 光譜..... 54
圖八	化合物 88 之 ^1H NMR 光譜與質譜..... 55
圖九	化合物 100 之 NMR 光譜..... 65
圖十	化合物 104f 之 H,H-COSY 二維光譜..... 73
圖十一	化合物 104f 之 H,C-COSY 二維光譜..... 74
圖十二	化合物 130b 之 X 光繞射光譜圖..... 83
圖十三	Thieno[3,4- <i>b</i>]pyrazinosultine 134 與其分解產物之 ^1H NMR 光譜..... 87

表目錄

		頁次
表一	Thienosultines 33a-f 與 C ₆₀ 利用微波及傳統加熱之比較	30
表二	單一加成產物 57a-f 活化能(ΔG_c^\ddagger)之比較.....	32
表三	化合物 62 、 63 光譜資料對照表.....	35
表四	2,5-雙取代噻吩 53a-f 與單態氧之光化學反應.....	43
表五	非鏡像異構物 97 和 97' 其特徵氫之化學位移及偶合常數.....	59
表六	羥基亞砷化合物 97 及 sultine 98 之合成.....	61
表七	C-1 位置為烯類碳鏈取代的 sultine 98 之熱化學反應...	68



附圖目錄

	頁次
附圖 1	化合物 53e 之 ^1H NMR 光譜圖..... 173
附圖 2	化合物 53e 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 174
附圖 3	化合物 53f 之 ^1H NMR 光譜圖..... 175
附圖 4	化合物 53f 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 176
附圖 5	化合物 54e 之 ^1H NMR 光譜圖..... 177
附圖 6	化合物 54e 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 178
附圖 7	化合物 54f 之 ^1H NMR 光譜圖..... 179
附圖 8	化合物 54f 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 180
附圖 9	化合物 33e 之 ^1H NMR 光譜圖..... 181
附圖 10	化合物 33e 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 182
附圖 11	化合物 33f 之 ^1H NMR 光譜圖..... 183
附圖 12	化合物 33f 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 184
附圖 13	化合物 57e 之 ^1H NMR 光譜圖..... 185
附圖 14	化合物 57e 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 186
附圖 15	化合物 57e 之 ^{13}C NMR 光譜放大圖..... 187
附圖 16	化合物 57f 之 ^1H NMR 光譜圖..... 188
附圖 17	化合物 57f 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 189
附圖 18	化合物 57f 之 ^{13}C NMR 光譜放大圖..... 190
附圖 19	化合物 57e 之 ^1H NMR 光譜圖..... 191
附圖 20	化合物 57f 之 ^1H NMR 光譜圖..... 192
附圖 21	化合物 62 之 ^1H NMR 光譜圖..... 193
附圖 22	化合物 62 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 194
附圖 23	化合物 62 之 ^{13}C NMR 光譜放大圖..... 195
附圖 24	化合物 63 之 ^1H NMR 光譜圖..... 196
附圖 25	化合物 63 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 197
附圖 26	化合物 63 之 ^{13}C NMR 光譜放大圖..... 198
附圖 27	化合物 81 之 ^1H NMR 光譜圖..... 199
附圖 28	化合物 81 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 200

		頁次
附圖 29	化合物 86a 之 ^1H NMR 光譜圖.....	201
附圖 30	化合物 86a 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	202
附圖 31	化合物 86b 之 ^1H NMR 光譜圖.....	203
附圖 32	化合物 86b 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	204
附圖 33	化合物 87 之 ^1H NMR 光譜圖.....	205
附圖 34	化合物 87 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	206
附圖 35	化合物 93 之 ^1H NMR 光譜圖.....	207
附圖 36	化合物 93 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	208
附圖 37	化合物 94 之 ^1H NMR 光譜圖.....	209
附圖 38	化合物 94 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	210
附圖 39	化合物 95 之 ^1H NMR 光譜圖.....	211
附圖 40	化合物 95 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	212
附圖 41	化合物 96a 之 ^1H NMR 光譜圖.....	213
附圖 42	化合物 96a 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	214
附圖 43	化合物 96b 之 ^1H NMR 光譜圖.....	215
附圖 44	化合物 96b 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	216
附圖 45	化合物 96c 之 ^1H NMR 光譜圖.....	217
附圖 46	化合物 96c 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	218
附圖 47	化合物 96d 之 ^1H NMR 光譜圖.....	219
附圖 48	化合物 96d 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	220
附圖 49	化合物 96e 之 ^1H NMR 光譜圖.....	221
附圖 50	化合物 96e 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	222
附圖 51	化合物 96f 之 ^1H NMR 光譜圖.....	223
附圖 52	化合物 96f 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	224
附圖 53	化合物 96g 之 ^1H NMR 光譜圖.....	225
附圖 54	化合物 96g 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	226
附圖 55	化合物 97a 之 ^1H NMR 光譜圖.....	227
附圖 56	化合物 97a 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	228
附圖 57	化合物 97b 之 ^1H NMR 光譜圖.....	229

		頁次
附圖 58	化合物 97b 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	230
附圖 59	化合物 97c 之 ^1H NMR 光譜圖.....	231
附圖 60	化合物 97c 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	232
附圖 61	化合物 97d 之 ^1H NMR 光譜圖.....	233
附圖 62	化合物 97d 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	234
附圖 63	化合物 97e 之 ^1H NMR 光譜圖.....	235
附圖 64	化合物 97e 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	236
附圖 65	化合物 97f 之 ^1H NMR 光譜圖.....	237
附圖 66	化合物 97f 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	238
附圖 67	化合物 97g 之 ^1H NMR 光譜圖.....	239
附圖 68	化合物 97g 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	240
附圖 69	化合物 98b 之 ^1H NMR 光譜圖.....	241
附圖 70	化合物 98b 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	242
附圖 71	化合物 98c 之 ^1H NMR 光譜圖.....	243
附圖 72	化合物 98c 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	244
附圖 73	化合物 98c 和 98'c 之 ^1H NMR 混合光譜圖.....	245
附圖 74	化合物 98c 和 98'c 之 ^{13}C NMR 混合光譜圖.....	246
附圖 75	化合物 98d 之 ^1H NMR 光譜圖.....	247
附圖 76	化合物 98d 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	248
附圖 77	化合物 98e 之 ^1H NMR 光譜圖.....	249
附圖 78	化合物 98e 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	250
附圖 79	化合物 98f 之 ^1H NMR 光譜圖.....	251
附圖 80	化合物 98f 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	252
附圖 81	化合物 98g 之 ^1H NMR 光譜圖.....	253
附圖 82	化合物 98g 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	254
附圖 83	化合物 105b 之 ^1H NMR 光譜圖.....	255
附圖 84	化合物 105b 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	256
附圖 85	化合物 105c 之 ^1H NMR 光譜圖.....	257
附圖 86	化合物 105c 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	258

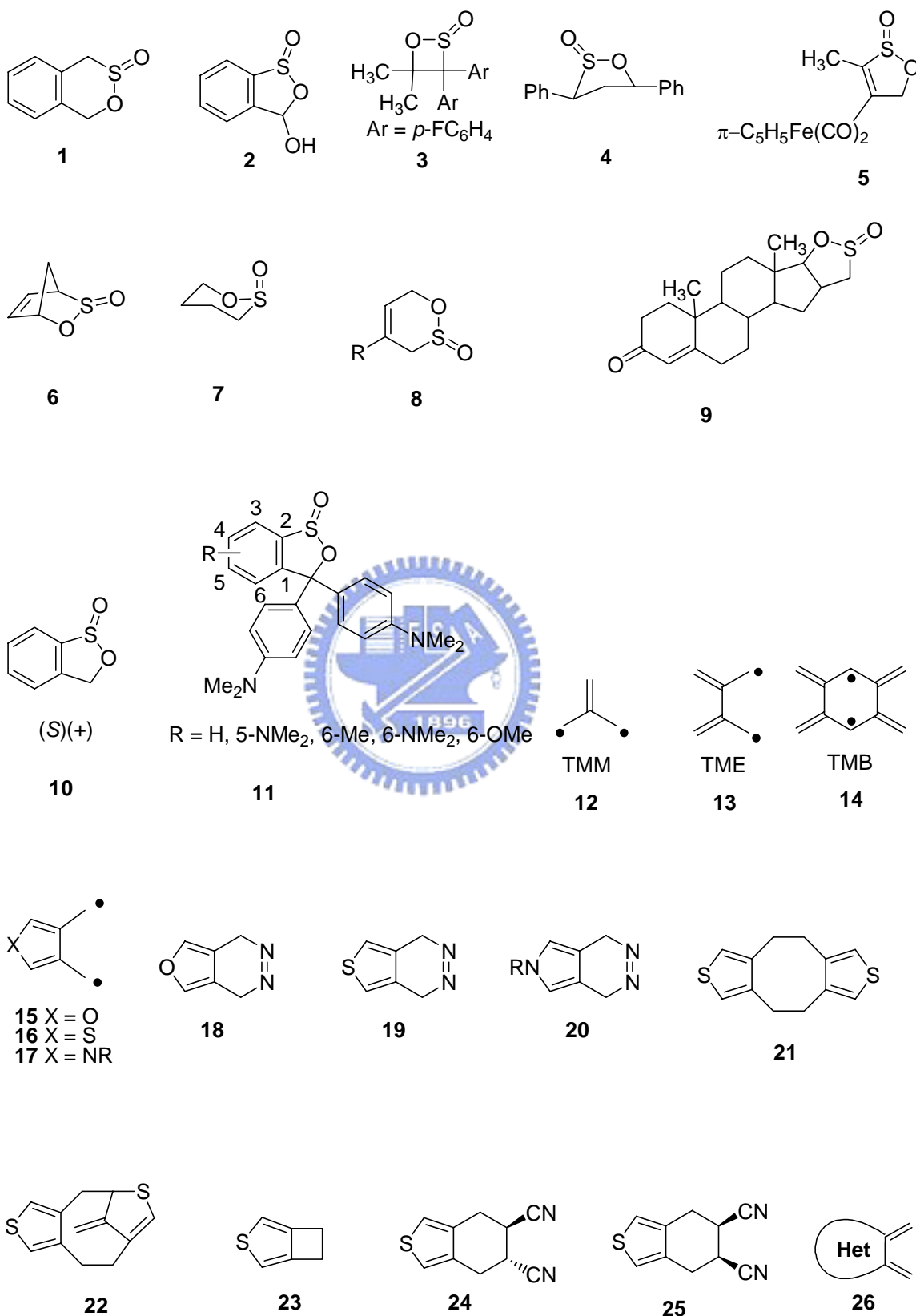
		頁次
附圖 87	化合物 103d 之 ^1H NMR 光譜圖.....	259
附圖 88	化合物 103d 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	260
附圖 89	化合物 105d 之 ^1H NMR 光譜圖.....	261
附圖 90	化合物 105d 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	262
附圖 91	化合物 103e 之 ^1H NMR 光譜圖.....	263
附圖 92	化合物 103e 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	264
附圖 93	化合物 105e 之 ^1H NMR 光譜圖.....	265
附圖 94	化合物 105e 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	266
附圖 95	化合物 104f 之 ^1H NMR 光譜圖.....	267
附圖 96	化合物 104f 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	268
附圖 97	化合物 105f 之 ^1H NMR 光譜圖.....	269
附圖 98	化合物 105f 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	270
附圖 99	化合物 104g 之 ^1H NMR 光譜圖.....	271
附圖 100	化合物 104g 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	272
附圖 101	化合物 104g 之 H,H-COSY 光譜圖.....	273
附圖 102	化合物 104g 之 H,C-COSY 光譜圖之一.....	274
附圖 103	化合物 104g 之 H,C-COSY 光譜圖之二.....	275
附圖 104	化合物 105g 之 ^1H NMR 光譜圖.....	276
附圖 105	化合物 105g 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	277
附圖 106	化合物 115 之 ^1H NMR 光譜圖.....	278
附圖 107	化合物 115 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	279
附圖 108	化合物 116 之 ^1H NMR 光譜圖.....	280
附圖 109	化合物 116 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	281
附圖 110	化合物 117 之 ^1H NMR 光譜圖.....	282
附圖 111	化合物 117 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	283
附圖 112	化合物 118 之 ^1H NMR 光譜圖.....	284
附圖 113	化合物 118 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	285
附圖 114	化合物 128 之 ^1H NMR 光譜圖.....	286
附圖 115	化合物 128 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	287

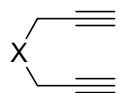
	頁次
附圖 116	化合物 129 之 ^1H NMR 光譜圖..... 288
附圖 117	化合物 129 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 289
附圖 118	化合物 130a 之 ^1H NMR 光譜圖..... 290
附圖 119	化合物 130a 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 291
附圖 120	化合物 130b 之 ^1H NMR 光譜圖..... 292
附圖 121	化合物 130b 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 293
附圖 122	化合物 138 之 ^1H NMR 光譜圖..... 294
附圖 123	化合物 138 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 295
附圖 124	化合物 139 之 ^1H NMR 光譜圖..... 296
附圖 125	化合物 139 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 297
附圖 126	化合物 158 之 ^1H NMR 光譜圖..... 298
附圖 127	化合物 158 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 299
附圖 128	化合物 159 之 ^1H NMR 光譜圖..... 300
附圖 129	化合物 159 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 301
附圖 130	化合物 160 之 ^1H NMR 光譜圖..... 302
附圖 131	化合物 160 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 303
附圖 132	化合物 155 之 ^1H NMR 光譜圖..... 304
附圖 133	化合物 155 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 305
附圖 134	化合物 161 之 ^1H NMR 光譜圖..... 306
附圖 135	化合物 161 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 307
附圖 136	化合物 162a 之 ^1H NMR 光譜圖..... 308
附圖 137	化合物 162a 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 309
附圖 138	化合物 162b 之 ^1H NMR 光譜圖..... 310
附圖 139	化合物 162b 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 311
附圖 140	化合物 163a 之 ^1H NMR 光譜圖..... 312
附圖 141	化合物 163a 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 313
附圖 142	化合物 163b 之 ^1H NMR 光譜圖..... 314
附圖 143	化合物 163b 之 ^{13}C NMR 光譜圖..... 315
附圖 144	化合物 164a 之 ^1H NMR 光譜圖..... 316

		頁次
附圖 145	化合物 164a 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	317
附圖 146	化合物 164'a 之 ^1H NMR 光譜圖.....	318
附圖 147	化合物 164'a 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	319
附圖 148	化合物 164b 之 ^1H NMR 光譜圖.....	320
附圖 149	化合物 164b 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	321
附圖 150	化合物 164'b 之 ^1H NMR 光譜圖.....	322
附圖 151	化合物 164'b 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	323
附圖 152	化合物 166a 之 ^1H NMR 光譜圖.....	324
附圖 153	化合物 166a 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	325
附圖 154	化合物 167a 之 ^1H NMR 光譜圖.....	326
附圖 155	化合物 167a 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	327
附圖 156	化合物 166b 之 ^1H NMR 光譜圖.....	328
附圖 157	化合物 166b 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	329
附圖 158	化合物 167b 之 ^1H NMR 光譜圖.....	330
附圖 159	化合物 167b 之 ^{13}C NMR 光譜圖.....	331

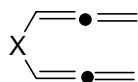


化合物對照表

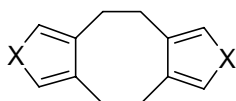




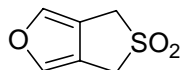
27



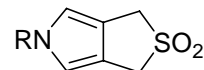
28



29

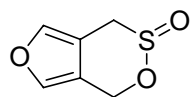


30

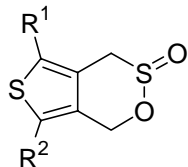


31

X = O, S, NR



32



33a R¹ = R² = Me

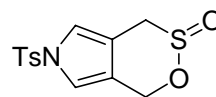
33b R¹ = R² = Cl

33c R¹ = Me, R² = Ph

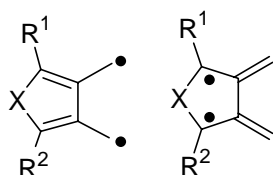
33d R¹ = R² = Ph

33e R¹ = R² = SMe

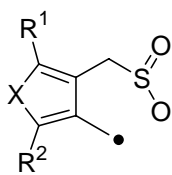
33f R¹ = R² = SPh



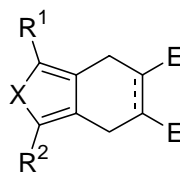
34



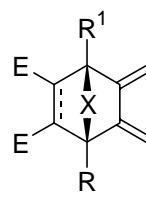
35



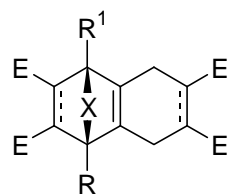
35'



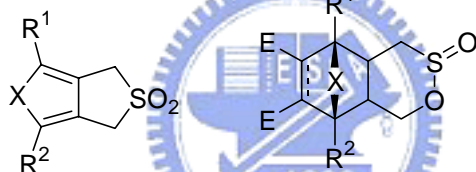
36



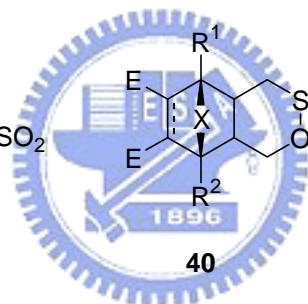
37



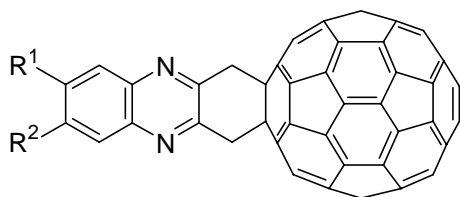
38



39



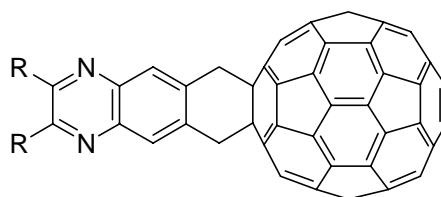
40



41a R¹ = R² = H

b R¹ = R² = Me

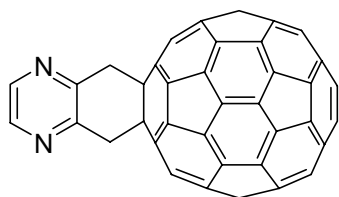
c R¹ = Me, R² = H



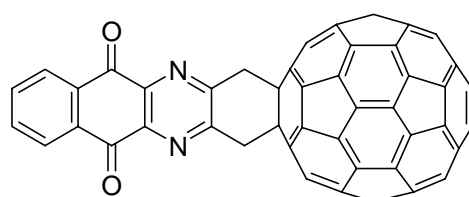
42a R = H

b R = Cl

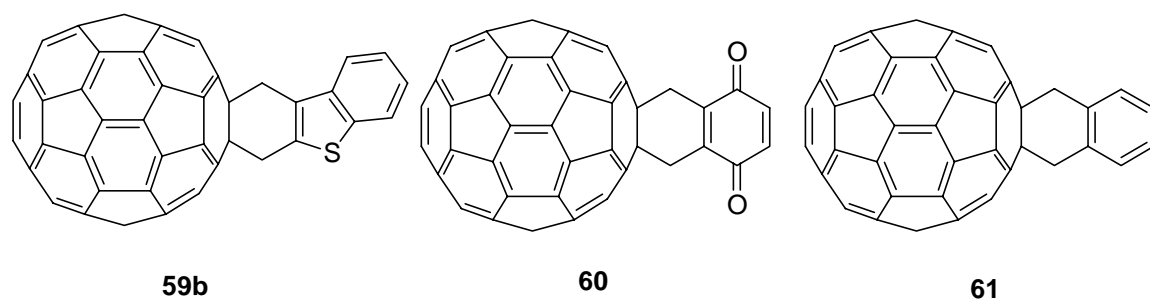
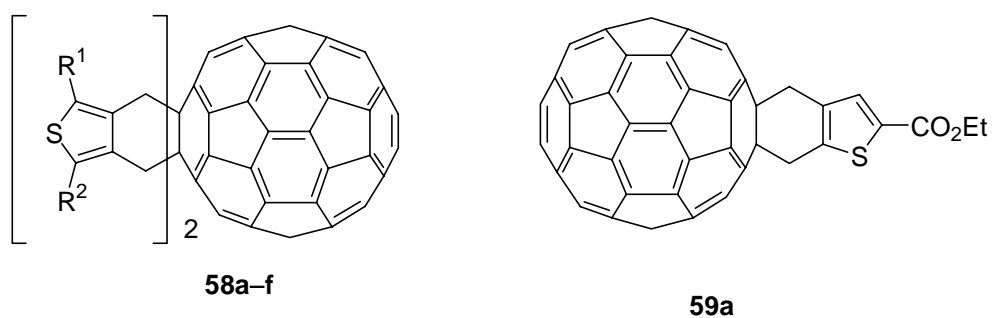
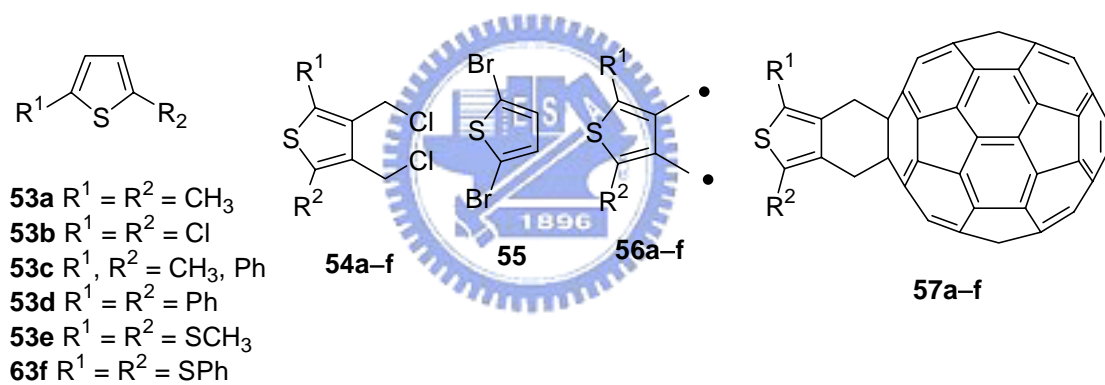
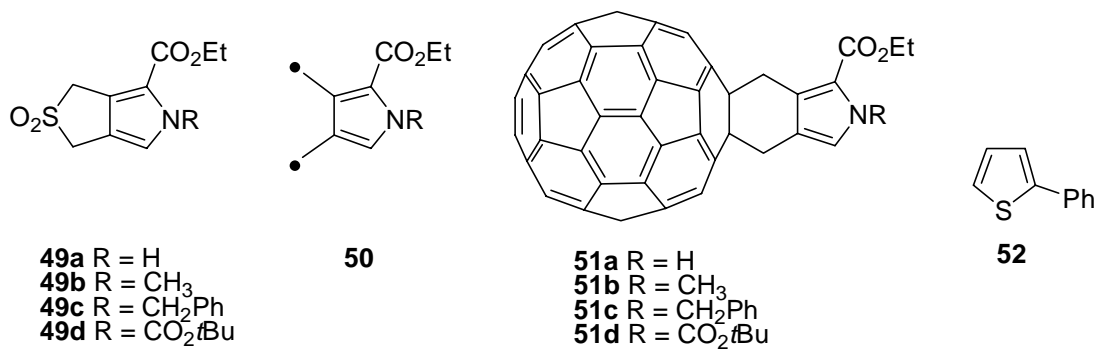
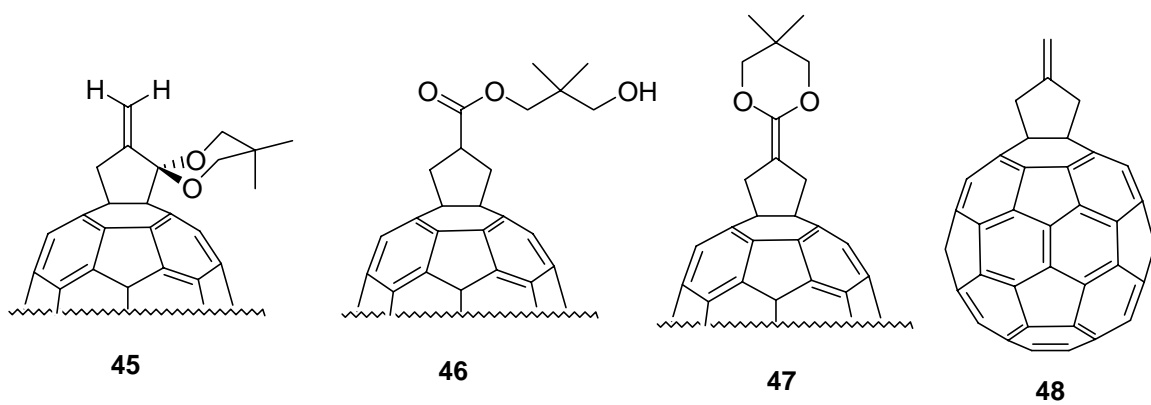
c R = Ph

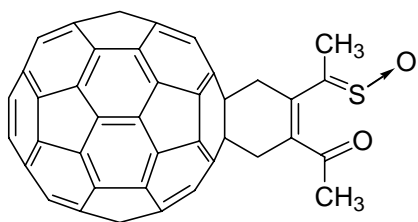


43

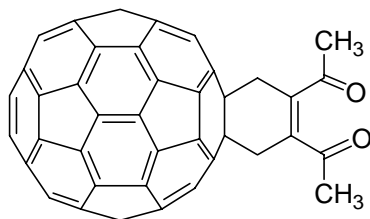


44

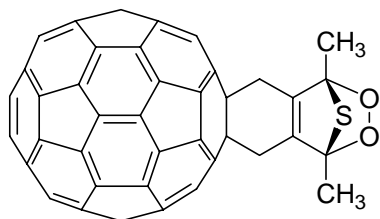




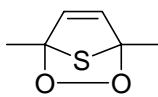
62



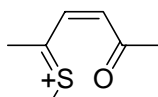
63



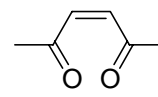
64



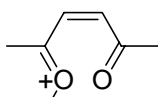
65



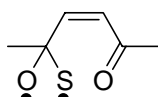
66



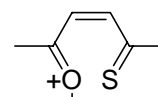
67



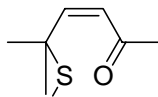
68



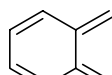
69



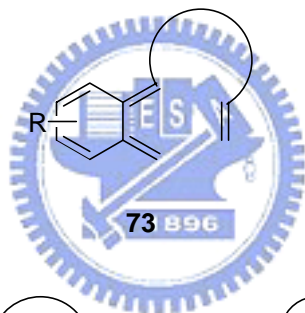
70



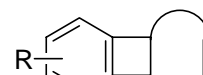
71



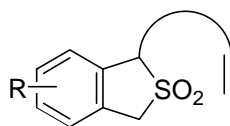
72



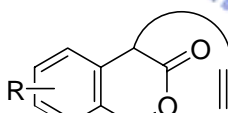
73



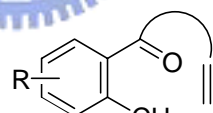
74



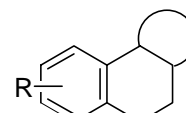
75



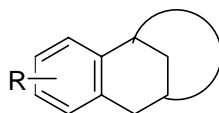
76



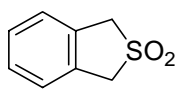
77



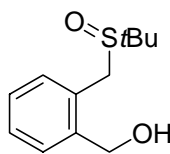
78



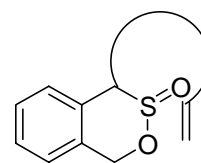
79



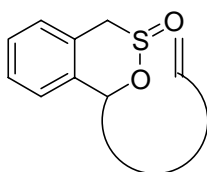
80



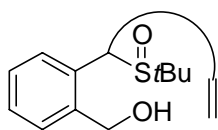
81



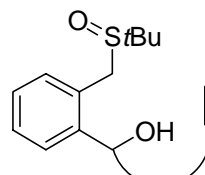
82



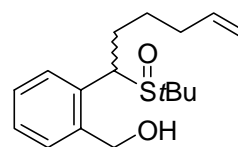
83



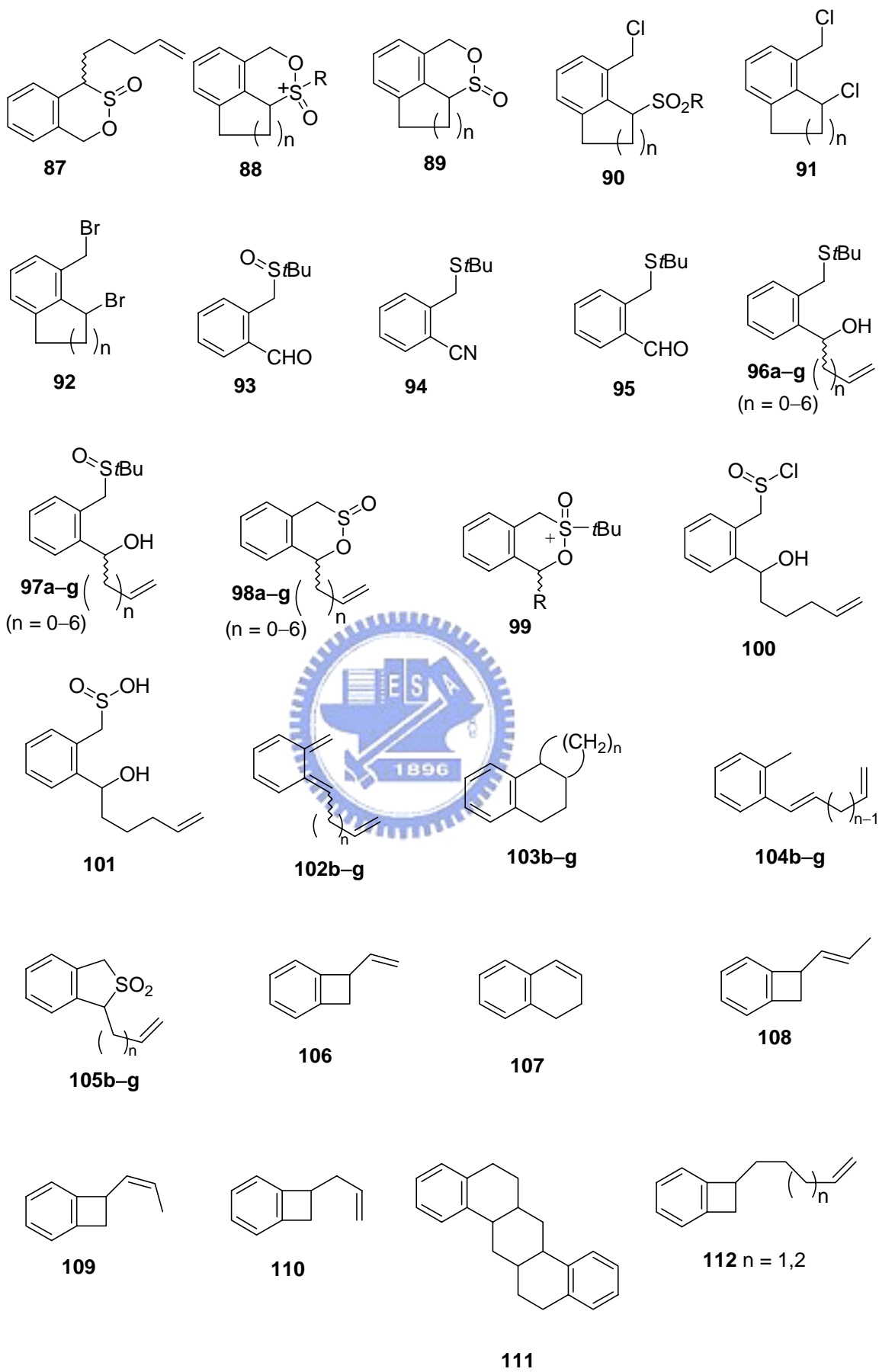
84

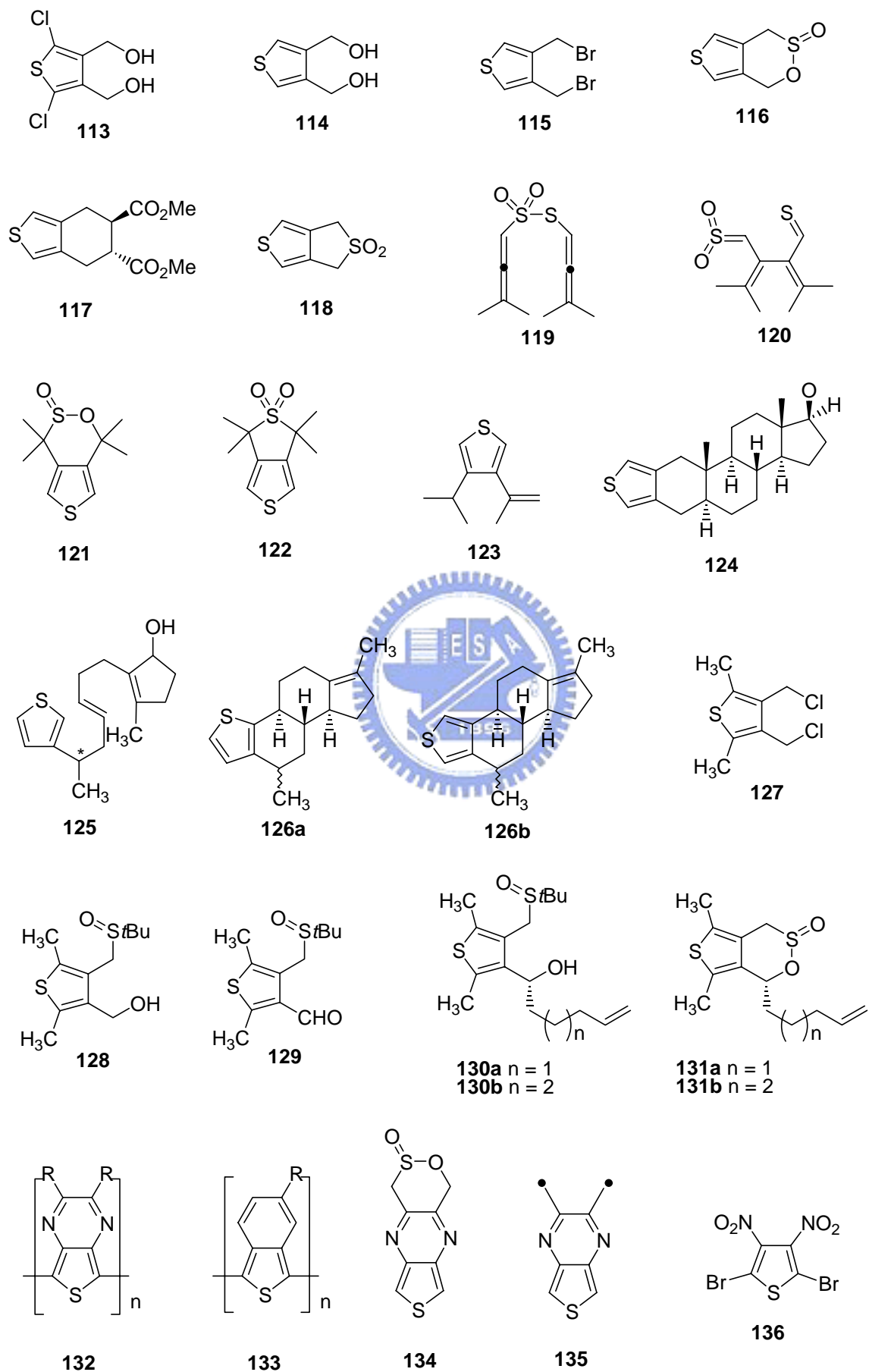


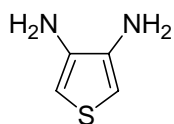
85



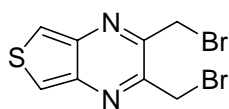
86



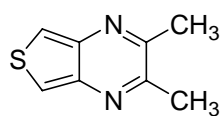




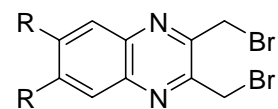
137



138

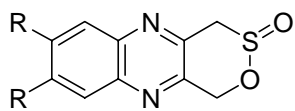


139

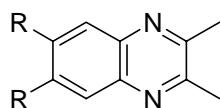


R = H, Me, Cl

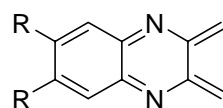
140



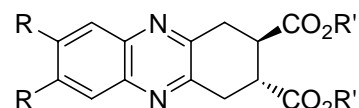
141



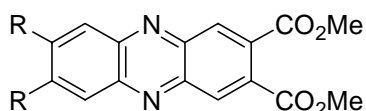
142



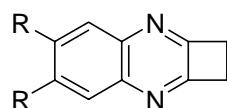
143



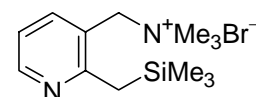
144



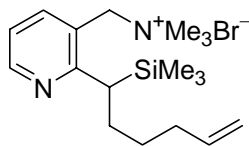
145



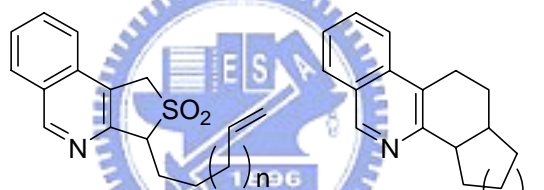
146



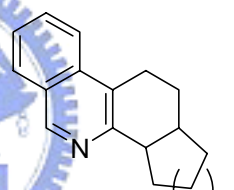
147



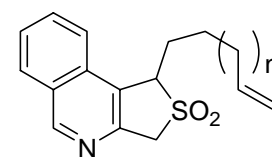
148



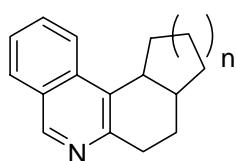
149a n = 1
149b n = 2



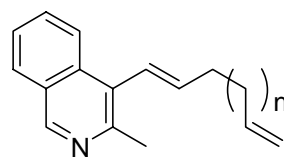
150a n = 1
150b n = 2



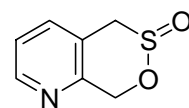
151a n = 1
151b n = 2



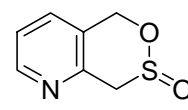
152a n = 1
152b n = 2



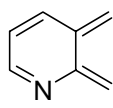
153a n = 1
153b n = 2



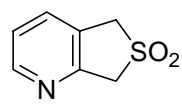
154



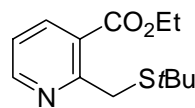
155



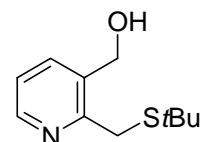
156



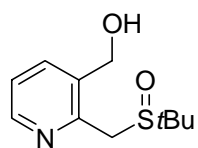
157



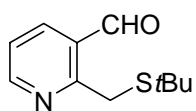
158



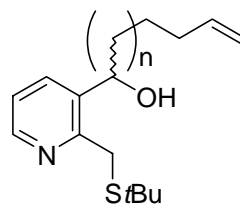
159



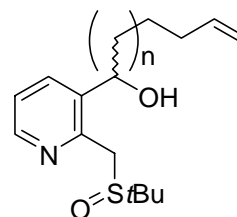
160



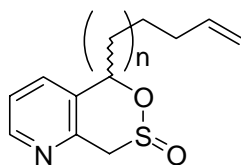
161



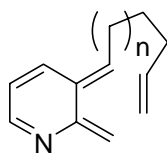
162a n = 1
162b n = 2



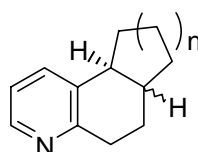
163a n = 1
163b n = 2



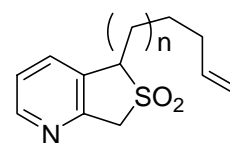
164a n = 1
164b n = 2



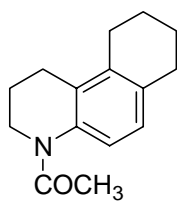
165a n = 1
165b n = 2



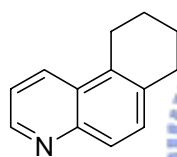
166a n = 1
166b n = 2



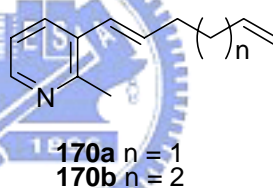
167a n = 1
167b n = 2



168



169



170a n = 1
170b n = 2