



# 五圓雜環芳香族化合物在有機合成上之應用 (九)

計畫編號：NSC89-2113-M009-002

執行期間：88年8月1日至89年7月3日

計畫主持人：吳獻仁 交通大學應用化學系教授

## 摘要

本研究計畫的下面各子題目已被完成：

- (1) 新骨架之 oxa-cage 化合物之合成
- (2) Thio-cage 化合物之合成
- (3) Aza-cage 化合物之合成
- (4) Dioxo-cage 化合物之合成及在  $\pi$ -facial selectivity 上之應用

關鍵字: Oxa-cages 之合成及應用

## Abstract

The following subjects of this project have been accomplished.

- (1) Synthesis of new type of oxa-cage compounds.
- (2) Synthesis of thia-oxa-cage compounds.
- (3) Synthesis of aza-oxa-cage compounds.
- (4) Synthesis of dioxo-cages and its application on  $\pi$ -facial selectivity.

### (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化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> 本實驗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>

上述結果已發表了二十多篇論文,<sup>(5)</sup> 本研究計畫是繼續進行合成各種不同骨架之 oxa-cage 及對其應用作進一步之研究, 今將本計畫所完成之研究成果報告如下.

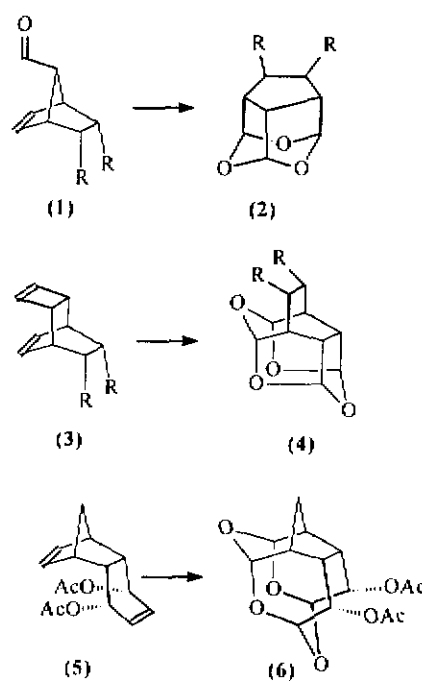
### (二) 結果與討論

今將本研究計畫的各子題之研究結果報告如下:

#### (1) 新骨架之 oxa-cage 化合物之合成.

我們已順利地利用 Scheme1 來完成新骨架之 oxa-cage 化合物之合成, 此一結果將待整理後發表.

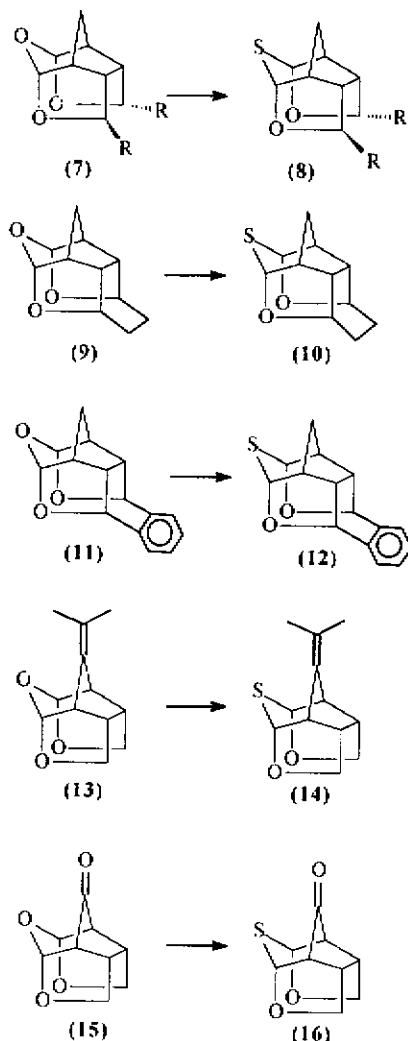
#### Scheme1



#### (2) Thia-cage 化合物之合成

我們已順利地利用 Scheme2 來合成 thia-cage 化合物, 此一結果已送出去發表, 正審查中.

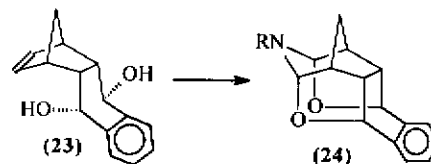
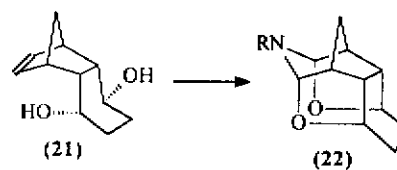
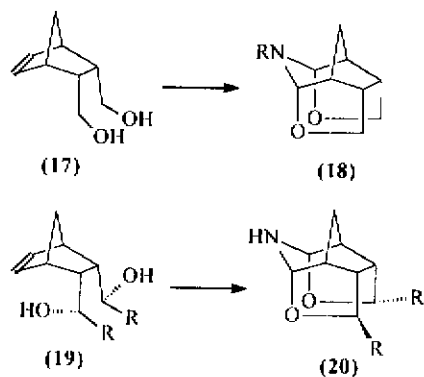
## Scheme2



### (3) Aza-cage 化合物之合成

我們已順利地利用 Scheme3 來合成 aza-cage 化合物,此一結果已送出去發表,正審查中.

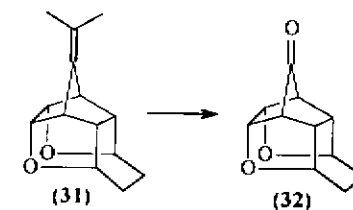
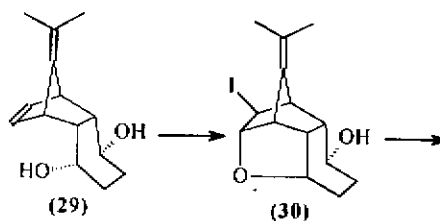
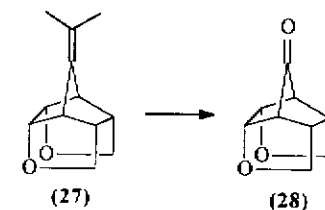
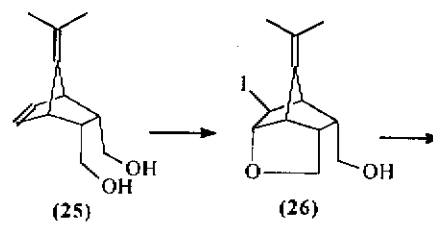
#### Scheme3



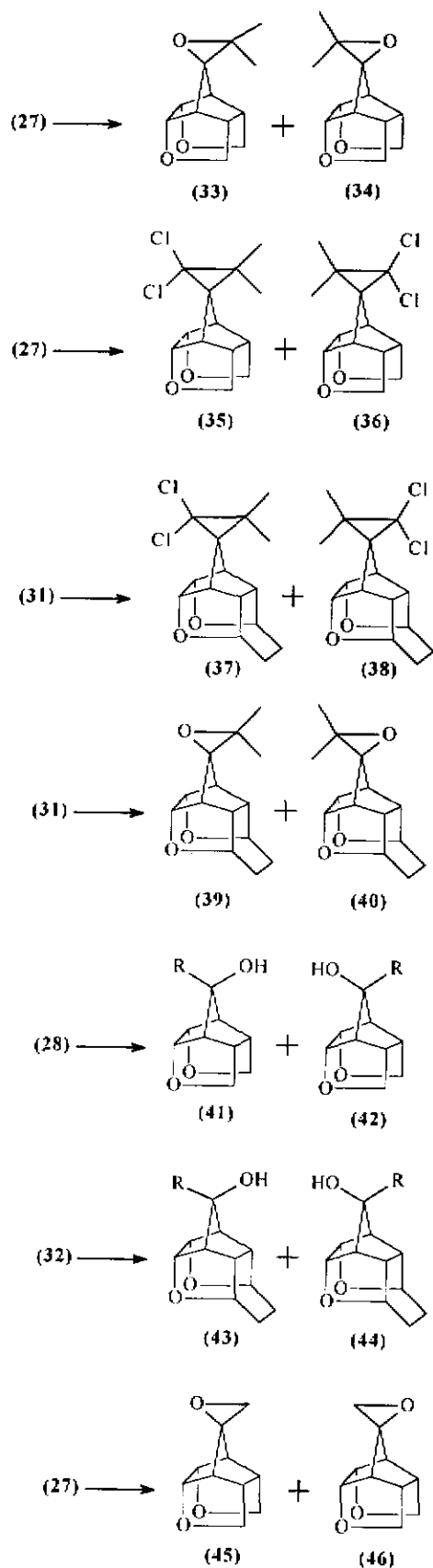
### (4) Dioxo-cage 化合物之合成及在 $\pi$ -facial selectivity 之應用

我們已順利地利用 Scheme4 來合成 dioxo-cage 化合物以及利用 Scheme5 來研究 dioxo-cage 化合物在  $\pi$ -facial selectivity 之應用.

#### Scheme4



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(1998)
- (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. *J. 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. 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.

本計畫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, H. J.; Wu, H. J. *J. Chin. Chem. Soc.* 1997, 44, 71.
- (5) Chern, H. J.; Wu, H. J. *Tetrahedron* 1998, 53, 5687.
- (6) Wu, H. J.; Wu, C. Y. *J. Org. Chem.* 1999, 64, 1576..

# 出席國際學術會議心得報告

吳獻仁 交通大學應用化學系

會議名稱：第十七屆國際雜環化學研討會  
17<sup>th</sup> International Congress  
of Heterocyclic Chemistry

會議日期：1999 年 8 月 1-6 日

會議地點：奧地利 維也納

## 心得報告內容：

本人于1999年7月31日至8月7日赴歐洲奧地利維也納參加第十七屆國際雜環化學研討會並發表論文，應邀上台作報告，論文題目是” Synthesis, chemistry, and applications of heterocyclic cage compound “，曾引起興趣與討論，並獲好評，間接讓國際有機化學家瞭解我們在國內的一些研究成果。

在參加會議間，本人亦聆聽很多有名有機化學家最近的研究成果，從中學習到很多新知識，對本實驗室的研究工作有相當的助益，可以用以提升我們的研究成果，並增進對學生的研究很有幫助。

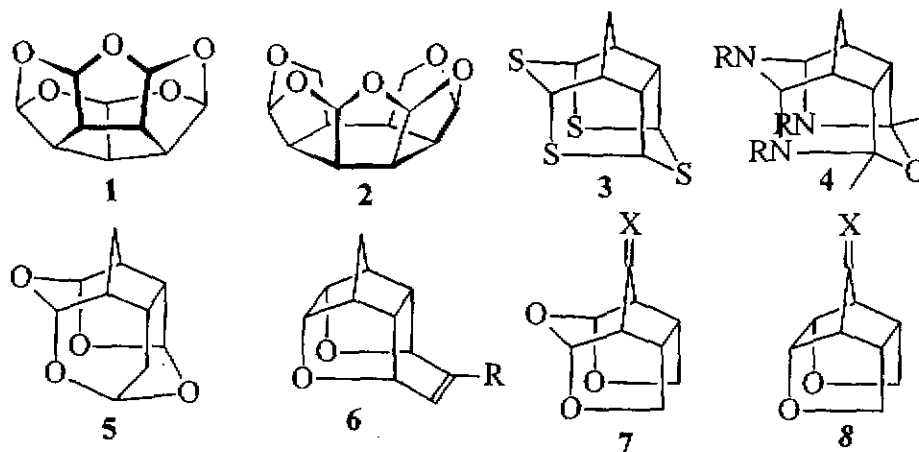
總之，參加此次國際會議，可以提昇自己的研究工作，同時又可讓國際同行上瞭解我們的研究成果，達到學術交流的功用。

## SYNTHESIS, CHEMISTRY, AND APPLICATIONS OF HETEROCYCLIC CAGE COMPOUNDS

Hsien-Jen Wu\*, Chung-Yi Wu, and Hui-Chang Lin

Department of Applied Chemistry, Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, China

The synthesis and chemistry of polycyclic cage compounds have attracted considerable attention in recent years. The vast majority of the work reported in this area has dealt with carbocyclic cage compounds. On the other hand, the synthesis and chemistry of heterocyclic cage compounds have received less attention. Recently, we envisioned that studies on the synthesis and chemistry of heterocyclic cages can greatly expand the scopes and utilities of cage compounds.<sup>1</sup> As part of a program that involves the synthesis, chemistry, and applications of heterocyclic cage compounds we report here the synthesis of heterocyclic cage compounds 1-8. We also wish to report the applications of oxa-cage compounds 6-8 on the  $\pi$ -facial selectivities in Diels-Alder reaction, 1,3-dipolar cycloaddition, alkylation, nucleophilic and electrophilic additions. We found a remarkable effect of heteroatoms on the  $\pi$ -facial selectivities of these oxa-cages.



- (a) Wu, H. J.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7558. (b) Wu, H. J.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3820. (c) Wu, H. J.; Chern, J. H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3208. (d) Wu, H. J.; Tsai, S. H.; Chern, J. H.; Lin, H. C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6367. (e) Wu, H. J.; Chao, C. S.; Lin, C. C. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7687. (f) Wu, H. J.; Wu, C. Y. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1576. (g) Lin, C. C.; Wu, H. J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9353. (h) Wu, H. J.; Chern, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2887. (i) Wu, H. J.; Wu, C. Y. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2493. (j) Wu, H. J.; Chern, J. H. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5967. (k) Wu, H. J.; Chern, J. H.; Wu, C. Y. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2401. (l) Wu, H. J.; Chern, J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 547. (m) Wu, H. J.; Huang, F. J.; Lin, C. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 770. (n) Lin, C. C.; Wu, H. J. *Synthesis* **1996**, 715.