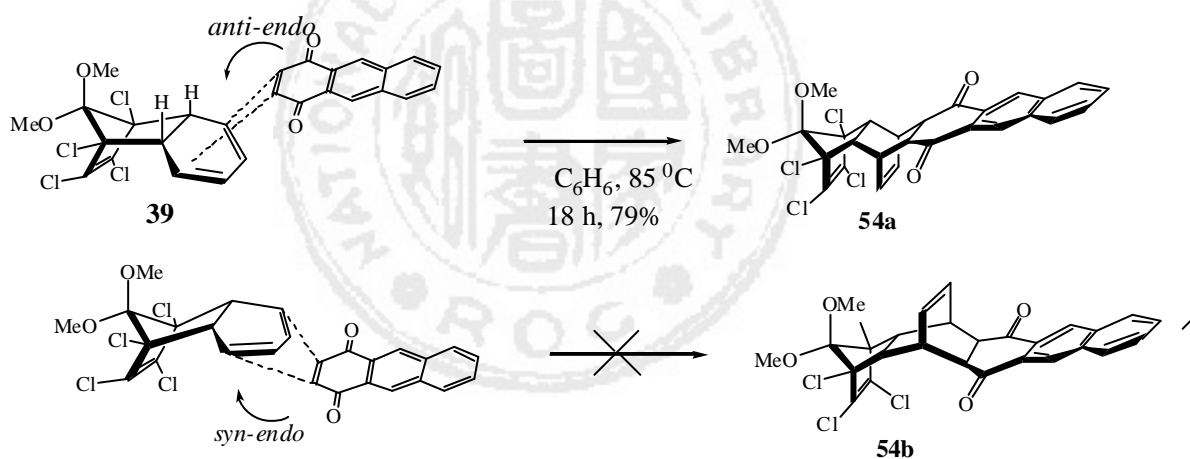


## 貳、結果與討論

### 一、稠合二氫?? 54 的製備

利用本實驗室所合成出的半掩飾二氫?? 39 作為反應之起始物,<sup>22</sup> 與親雙烯之 1,4?? 進行[4+2]環化加成反應,在 85 之下以苯為溶劑加熱反應 18 小時,此加成反應傾向以立體障礙比較小的 *anti* 面(相對於乙烯基橋之 面)加成,而得反-內向的加成產物 54a。此外,化合物 54a 亦可經由[2+2]環化反應而生成龍狀化合物 55,間接證明其平行乙基橋為面對面同向排列,此部分於稍後討論。化合物 54a 在紅外線光譜圖中  $1683\text{cm}^{-1}$  有共軛羰基吸收訊號,氫核磁共振光譜圖中,乙烯基橋上氫的吸收訊號 5.95,苯環基上的氫吸收訊號 8.57, 8.03, 7.67。碳核磁共振光譜中,乙烯基橋的-CH=吸收訊號及?? 苯環的雙鍵出現在 135.12 到 113.75 之間,共計 8 支  $\text{sp}^2$  吸收訊號,而-C=O 的吸收訊號則位在 196.01,同時由高解析質譜測得質量數 548.0197(理論值 548.0116)及元素分析建議的化學式為  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{O}_4$ ,證實此產物為化合物 54a 的結構。



### 二、稠合二氫?? 54 在鹼性水溶液中的反應

在完成[4+2]環化加成反應的步驟後,接著說明稠合 1,4?? 化合物 54 進行苯環化的實驗結果。在以稠合 2-環己烯-1,4-二酮部分結構(fused 2-cyclohexene-1,4-

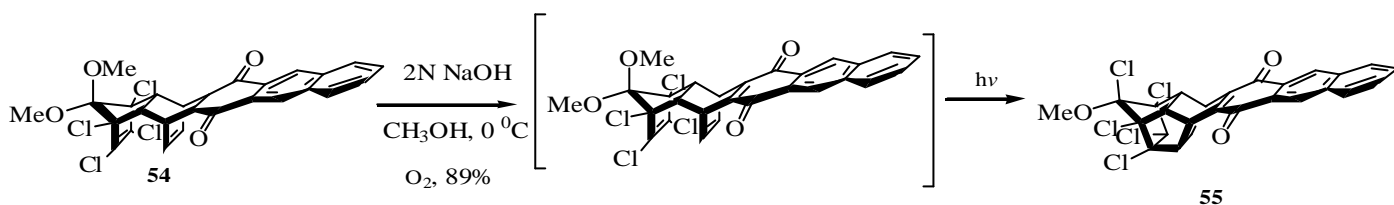
dione moiety) 合成稠合氫? 的方法上，一般分為酸性條件<sup>25</sup>與鹼性條件<sup>23</sup>兩種：

(一)酸性條件下，利用質子酸 (protic acid) 或路易士酸 (Lewis acid) 在加熱的條件下，促發酮與烯醇的異構互變化，形成具芳香性的氫? 化合物，但反應需要較長的反應時間。

(二)在鹼性條件下，則是以鹼與羰基鄰旁碳上的氫進行  $\alpha$ -氫酸鹼反應，形成烯醇陰離子 (enolate)，在加入酸或水終止反應時，烯醇陰離子與質子中和後，形成氫? 化合物，反應需在室溫或冰浴下進行反應，但反應所需的時間較短。

在進行反應時，以乙醇為溶劑將化合物 54 加以攪拌溶解，以 2N 氫氧化鈉水溶液進行苯環化，溶液為呈現黑棕色液狀，反應 5 到 10 分鐘後加入 10% 稀鹽酸中和至中性，觀察反應顏色變化為變成淺棕色，再以二氯甲烷萃取、抽乾，以二氯甲烷及正己烷為沖提液，經色層管柱層析分離可得黃色固體化合物 55，產率 89 %。

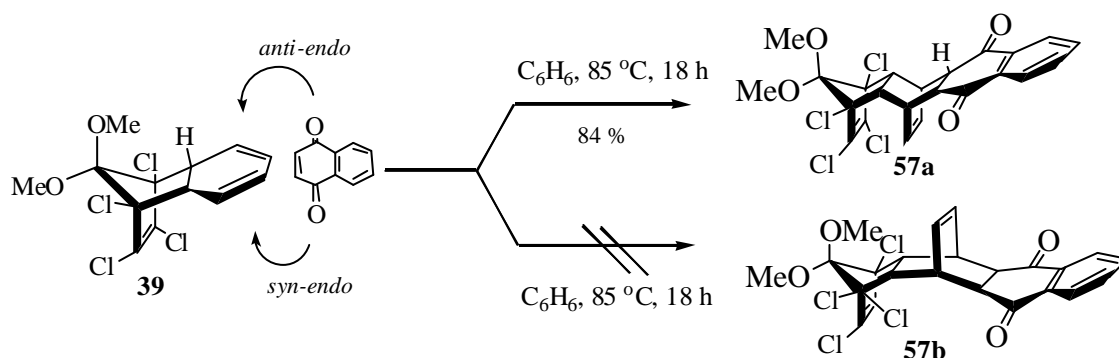
理論上，在紅外線光譜圖應該有 3300 到 3500  $\text{cm}^{-1}$  的寬吸收訊號來證明有羥基官能基(-OH group)的存在，但是在紅外線光譜圖中卻沒有明顯的羥基寬帶，卻有 1662  $\text{cm}^{-1}$  的烯雙酮羰基吸收訊號出現，與起始物的 1683  $\text{cm}^{-1}$  羰基吸收訊號相差 20  $\text{cm}^{-1}$ ，推測原因在於有共軛的羰基會相差 20  $\text{cm}^{-1}$ ，從 1683  $\text{cm}^{-1}$  到出現在 1662  $\text{cm}^{-1}$ ，再經由氫核磁共振光譜圖中，可以發現到 -C=C- 雙鍵區的吸收訊號消失了，因此我們發現化合物 55 的生成的原因，是由於具有烷基取代的氫? 化合物，因為芳香環上電子雲密度較高，容易被空氣中的氧氣所氧化，若在鹼性條件下進行去質子化反應，其氧化的速率更快。<sup>10,11</sup> 因此也造成化合物 55 的中間體分子上之雙鍵，很容易經由光催化 [2+2] 的環加成反應，形成籠狀化合物 55，此結果同時也間接證明平行乙基橋為面對面同向排列。



在形成化合物 55 的中間體分子結構中具有兩組平行雙鍵，在一般情況下，必須經由紫外光照射，才能進行光催化 [2+2] 環加成反應。<sup>12</sup>但由於分子結構中的苯? 官能團是一個很好的敏化劑 (sensitizer)，苯? 官能團吸收可見光之光能被激發後，將能量傳遞到平行雙鍵的部分，使得 [2+2] 環加成反應得以在可見光的照射下進行。產物氫核磁共振光譜圖中，1, 4-? ? 基上的氫出現在 8.67, 8.07 及 7.70, 共 6 個氫。碳核磁共振光譜圖共有 15 支吸收峰，其中  $sp^2$  碳雙鍵區共有 7 支吸收峰，而  $sp^3$  碳則有 7 支吸收峰，-C-Cl 吸收峰出現在 77.19 及 77.87, 在高解析質譜測得質量數為 545.9959. (理論值 546.0040.)，元素分析所建議的化學式  $C_{23}H_{18}Cl_4O_4$ ，證實為化合物 55 的結構，未獲得預期的二氫? ? 56。

### 三、稠合二氫? ? 57 的合成

由於上述嘗試合成稠合二氫? ? 56 的結果並未如預期達到，因此改以親雙烯物之? ? 與半掩飾二氫? 39 作為反應物，在 85 °C 之下以苯為溶劑，進行[4+2]環化加成反應，加熱反應 18 小時，以立體障礙小的 *anti* 面(相對於乙烯基橋 面)進行[4+2]環化加成反應，可得內向加成的稠合二氫? ? 57a，產率 84%。



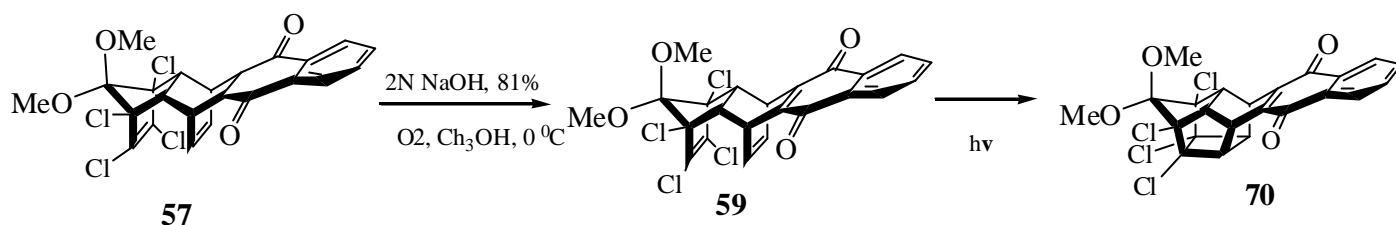
紅外線光譜圖中  $1682\text{ cm}^{-1}$  出現強烈的共軛羰基吸收訊號，在氫核磁共振光譜圖中，苯環基上的氫吸收訊號為  $8.01\text{ (dd, 2H)}$ ， $7.70\text{ (dd, 2H)}$ ，而乙烯基橋上氫的吸收訊號  $5.95\text{ (dd, 2H)}$ ，碳核磁共振光譜中，共有 6 支  $sp^2$  碳的吸收峰，分別為  $135.54, 134.81, 128.93, 127.65, 126.90$  及  $195.60$ ，而  $\text{-C=O}$  的吸收訊號則位在  $195.59$ ，在高解析質譜測得質量數為  $498.0032$ (理論值  $497.9959$ )，元素分析所建議的化學式為  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_4$ ，證實化合物 **57a** 的結構。

#### 四、稠合 1,4-二甲氧? **58** 之合成

在稠合 1,4-二甲氧? 化合物 **58** 的合成中，1,4-二酮基團的烯醇化(enolization) 係參考 Rabai 及 Schmid 的取代方法，<sup>23a</sup> 將化合物 **57** 以乙醇為溶劑溶解，並加入 2N 氫氧化鈉水溶液進行苯環化，之後再加入甲基碘進行取代反應，待反應完成後將溶劑抽乾，經色層分析層析管柱分離後可得黃色固體。化合物 **59** 在紅外線光譜圖中出現  $1656\text{ cm}^{-1}$  的羰基吸收訊號，與起始物的  $1682\text{ cm}^{-1}$  羰基吸收訊號相差距  $20\text{ cm}^{-1}$  以上，推測原因在於有共軛的羰基會相差  $20\text{ cm}^{-1}$ ，從出現在  $1682\text{ cm}^{-1}$  位置降到  $1656\text{ cm}^{-1}$ 。氫核磁共振光譜圖中，共有 3 組  $sp^2$  的吸收訊號，分別為  $8.06\text{ (dd, 2H)}$ ， $7.21\text{ (dd, 2H)}$ ， $6.34\text{ (dd, 2H)}$ ，在  $3.49$  有兩組甲氧基吸收峰，並少了一組  $sp^3$  碳訊號，由此可知化合物已因快速氧化而行成雙酮化合物 **59**，產率 81%。

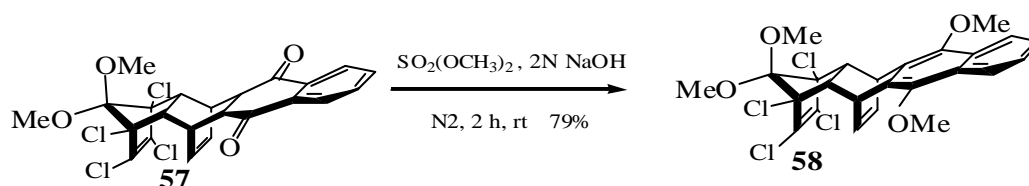
此結果與 Bosch, E.<sup>13b</sup> 及中正大學周教授實驗室過去相關的研究結果吻合，<sup>24b</sup> 即二氧? 化合物 **57** 需其他附加條件，例如酸或鹼的快速催化之下才可被空氣中的氧氣氧化，由於具有四個烷基取代的二氧? 化合物 **57** 其芳香環上電子雲密度較高，容易被空氣中的氧氣所氧化形成苯?，在鹼性條件下去質子化後，氧化的速

率更快。<sup>13a, 25</sup> 由上數據觀測發現到稠合氫? 化合物由於氧化速率過快，在鹼性條件下可快速的氧化成稠合?? 化合物。同樣的，為了驗證化合物 **59** 是否容易受到照光影響而進行環化反應，因此我們將化合物 **70** 以二氯甲烷加以溶解，並利用 U-V 紫外光照光 8 小時後，經由光譜鑑定照光反應証實可得到龍狀化合物 **70**。



產物化合物 **70** 在紅外線光譜圖中有共軛羰基吸收訊號  $1667\text{ cm}^{-1}$ ，氫核磁共振光譜圖中，兩組的半縮酮甲氧基訊號  $3.62$ 、 $3.60$ ，而乙烯基橋上氫的吸收訊號已經消失，苯環上的氫吸收訊號為  $8.07$ ， $7.71$ 。碳核磁共振光譜中，共有 13 支碳的吸收，分別是 6 支  $sp^2$  碳以及 7 支  $sp^3$  碳的吸收訊號，DEPT 圖中出現 2 支  $sp^2$  碳及 3 支  $sp^3$  碳的三極碳吸收訊號，證實化合物 **70** 為龍狀化合物，同時也間接證明化合物 **59** 的乙烯基橋為同向排列。

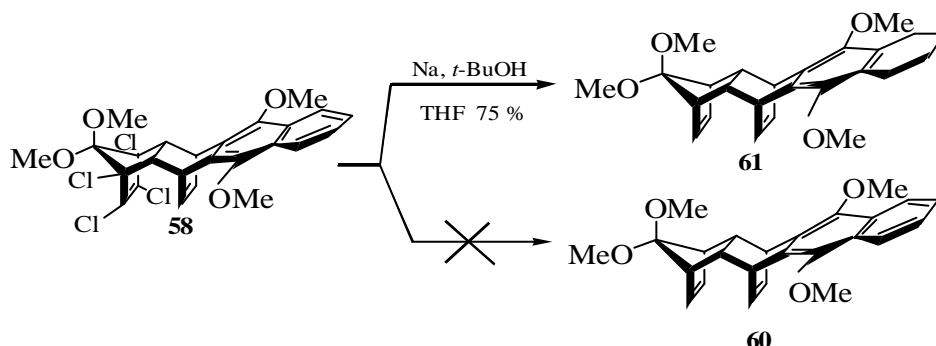
因此，我們改變反應方法，<sup>25</sup> 以硫酸二甲酯取代甲基碘，並將反應次序對調，持續通入氮氣約 10 分鐘之後，並以分液漏斗緩慢滴入 2N 氫氧化鈉水溶液於硫酸二甲酯與反應物中，保持在室溫及通入氮氣下進行取代反應，待反應完成後收集全部有機層，以減壓濃縮機抽乾溶劑，以正己烷沖提，經由色層分析層析管柱分離後可得白色固體 **58**，產率 79%。



化合物 **58** 在紅外線光譜圖中，並無  $1650\text{ cm}^{-1}$  到  $1850\text{ cm}^{-1}$  的羰基吸收訊號，從氫核磁共振光譜圖中，明顯發現在  $3.93\text{ (s, 6H)}$  的甲氧基吸收訊號及  $3.47\text{ (s, 3H)}$ 、 $3.50\text{ (s, 3H)}$  兩組的半縮酮甲氧基訊號，而乙烯基橋上氫的吸收訊號  $6.40\text{ (dd, 2H)}$ ，苯環基上的氫吸收訊號為  $8.05$ ， $7.48$ 。碳核磁共振光譜中，共有 14 支吸收峰；在  $144.77$  到  $122.32$  有 8 支  $sp^2$  碳的吸收訊號， $sp^3$  碳出現在  $33.29$  到  $77.12$ ，共有 6 支吸收訊號，在高解析質譜測得質量數為  $526.0276$  (理論值  $526.0272$ )，元素分析所建議的化學式  $C_{25}H_{22}Cl_4O_4$ ，證實化合物 **58** 結構。

### 五、稠合 1,4-二甲氧基？**61** 的脫氯反應

接著將稠合 1,4-二甲氧基？**58** 的 4 個氯脫除，以金屬鈉切成小塊狀，加入第三丁醇及四氫呋喃加熱迴流 40 小時，預期得到脫氯完全的稠合 1,4-二甲氧基？**60**，經層析管柱分離，以乙酸乙酯及正己烷沖提可得到白色固體，產率 75%。

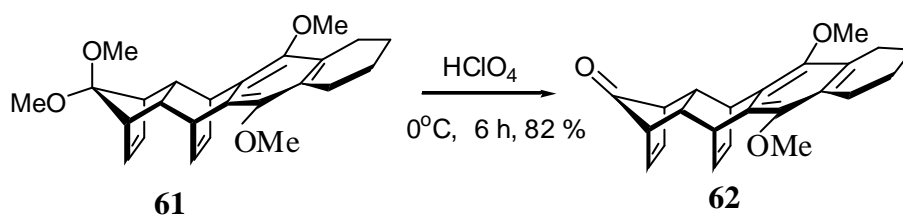


產物之氫核磁共振光譜圖中，在  $5.95$  和  $5.60$  顯示產物具有兩組雙鍵訊號，但在  $2.70$  及  $1.73$  出現兩組  $-CH_2-$  二級碳的烷類訊號，其氫數同樣各為多重分裂的四個氫，由  $^{13}C$ -核磁共振光譜圖及 DEPT 圖中，共有出現五組  $sp^2$  碳訊號，比化合物 **58** 少了兩組  $sp^2$  碳訊號，並多出現兩組  $sp^3$  二級碳的訊號分別  $23.61$  及  $22.59$ ，顯示化合物 **58** 不僅僅脫去了 4 個氯而變成具有同相之平行緯環式雙鍵的化合物 **60** 之外，其側邊的苯環上  $sp^2$  碳也

因為 Na 金屬所釋放之電子進行 Birch 還原反應，形成帶有兩組氫的  $sp^3$  二級碳之化合物 **61**，由氫光譜及高解析質譜分析觀測值 394.2138. (理論值 394.2144,  $C_{25}H_{30}O_4$ )，證實化合物 **61** 的脫氯完成。

#### 六、稠合 1,4-二甲氧基? **61** 的縮酮水解 (hydrolysis of acetal)反應

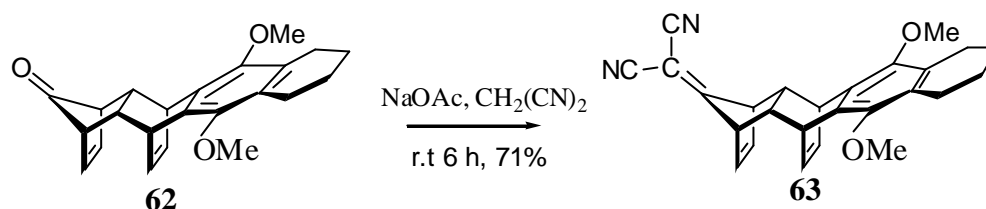
在完成脫氯步驟後，接著說明化合物 **61** 進行去縮酮水解的實驗結果。起初是以二氯甲烷當溶劑，將化合物 **61** 溶解，於冰浴下加入 20% 的硫酸水溶液進行水解反應 6 小時，經薄層色層分析片追蹤，化合物 **61** 仍存在，即使反應時間拉長至 18 小時仍無反應，因此改用 3M 過氯酸水溶液進行去縮酮水解的反應，將化合物 **61** 置於冰浴下加入 3M 過氯酸水溶液，反應 6 小時，以薄層色層分析片追蹤，待反應完全以二氯甲烷及正己烷沖提，產率 82%。



光譜鑑定方面，紅外線光譜圖中在  $1768\text{ cm}^{-1}$  出現羰基吸收訊號，氫核磁共振光譜圖中，乙烯基橋上的氫吸收訊號 6.03 及 5.96，12 個甲氧基的氫吸收訊號出現在 3.71，而  $-\text{CH}_2-$  二級碳出現在 2.68 及 1.72， $^{13}\text{C}$ -核磁共振光譜圖及 DEPT 圖中，共有 6 支  $sp^2$  碳吸收峰，其中乙烯基橋的  $-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$  吸收訊號 134.12、127.78，酮基碳的吸收訊號 198.61，兩組  $sp^3$  二級碳的訊號 23.58、22.51，高解析質譜分析觀測值 348.1728 (理論值 348.1725,  $C_{23}H_{24}O_3$ )，證實水解去縮酮反應已完成，此產物為化合物 **62** 的結構。

#### 七、稠合 1,4-二甲氧基? **62** 與丙二氰的縮合反應

合成出六環酮 **62**，我們將其與丙二氰進行縮合反應。利用乙醇將化合物 **62** 溶解，加入醋酸鈉加以攪拌至完全溶解後，再加入二氰甲烷進行反應，在室溫下反應 6 小時，觀察反應中，起初溶液呈現粉紅色，6 小時後呈現淺褐色，以薄層色層分析片追蹤，待反應完全以二氯甲烷及正己烷沖提，可得白色固體，產率 71 %。

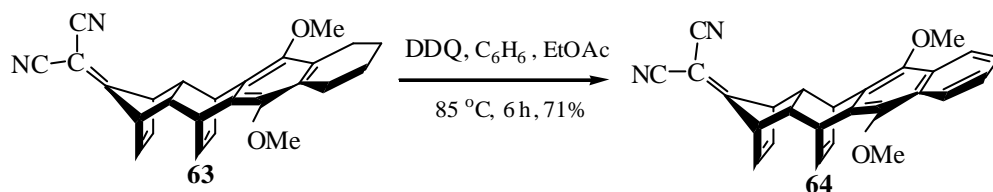


產物的紅外線光譜圖分析，氰基的振動吸收訊號出現在  $2235\text{ cm}^{-1}$ ，在  $1768\text{ cm}^{-1}$  已無羰基強吸收訊號，氫核磁共振光譜圖中，乙烯基橋上的氫吸收訊號出現在 6.06 及 5.72，甲氧基訊號出現在 3.71，在  $^{13}\text{C}$ -核磁共振光譜圖及 DEPT 圖中，二氰甲烯碳出現在  $68.23\text{ (C(C N)}_2)$ ，二氰基出現在  $110.73\text{ (C N)}$ ，二氰乙烯碳出現在  $189.20\text{ (C=C(C N)}_2)$ ， $^{27}$ 乙烯基橋的  $-\text{CH}=\text{}$  吸收訊號分別位在 129.28 及 133.64，而  $-\text{CH}_2-$  二級碳出現在 22.45 及 23.60，甲氧基訊號出現在 61.37，由高解析質譜分析觀測值 396.1831 (理論值 396.1838,  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ )，證實此產物為化合物 **63** 的結構。

## 八、二? 化合物 **63** 的氧化反應

由於二? 化合物 **63** 並非所要之最終產物，仍需更進一步地加以氧化成具有共軛系統之間隔體化合物 **64**，因此我們利用 DDQ 作為氧化劑進行氧化反應，將化合物 **63** 以苯作為溶劑加以攪拌並且完全溶解後，再加入乙酸乙酯及 DDQ 進行反應，加熱油浴保持在  $85^\circ\text{C}$  迴流至 6 小時，以薄層色層分析片追蹤，待反應完全以正己烷沖提，可得白色固體，產率 71 %。

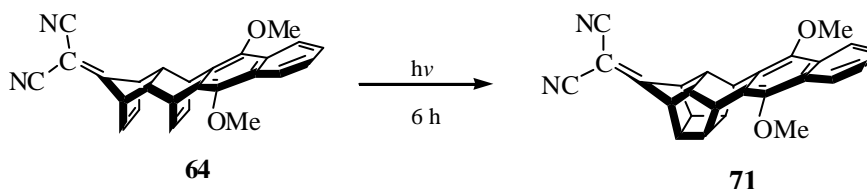




產物的紅外線光譜圖分析，丙二氰基的吸收訊號出現在  $2235\text{ cm}^{-1}$ ，氫核磁共振光譜圖中，苯環碳上的氫出現在  $8.04$ 、 $7.48$ ，乙烯基橋上的氫吸收訊號為  $6.12$  及  $5.79$ ，甲氧基訊號出現在  $3.93$ ，在  $^{13}\text{C}$ -核磁共振光譜圖中，共有 10 支  $\text{sp}^2$  碳以及 4 支  $\text{sp}^3$  碳，在 DEPT 圖中，共有 4 支  $\text{sp}^2$  的三級碳以及 3 支  $\text{sp}^3$  的三級碳，甲氧基訊號出現在  $62.99$ ，由高解析質譜分析觀測值  $392.1523$  (理論值  $392.1525$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ )，證實產物為化合物 **64** 的結構。

### 九、二? 化合物 **64** 的照光環化反應

合成出之化合物 **64** 之後，緊接著我們將化合物 **64** 以二氯甲烷作為溶劑，在 U-V 紫外光之下加以照射 8 小時，經由光譜鑑定，產物的紅外線光譜圖分析，丙二氰基的吸收訊號出現在  $2359\text{ cm}^{-1}$ ，氫核磁共振光譜圖中，苯環碳上的氫出現在  $8.10$ 、 $7.50$ ，甲氧基上的六個氫出現在  $3.91$ ，在  $^{13}\text{C}$ -核磁共振光譜圖中，共有 8 支  $\text{sp}^2$  碳以及 6 支  $\text{sp}^3$  碳，在 DEPT 圖中，共有 2 支  $\text{sp}^2$  的三級碳以及 4 支  $\text{sp}^3$  的三級碳，甲氧基訊號出現在  $63.04$ ，由高解析質譜分析觀測值  $392.1523$  (理論值  $407.176$ ,  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$ )，證實產物為化合物 **67** 的結構。

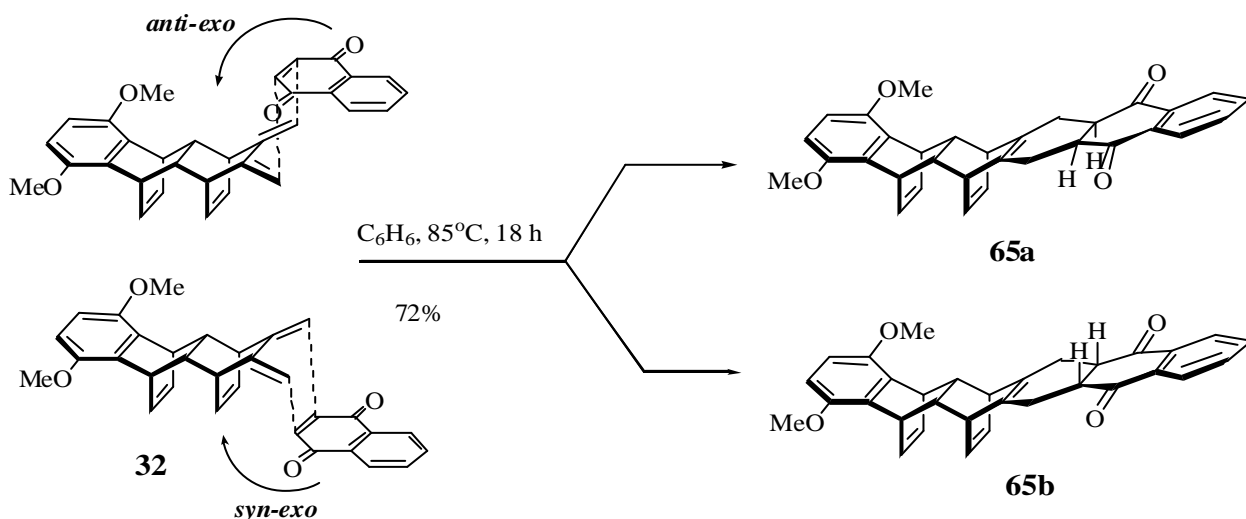


### 十、環外 1,3-丁二烯 **30** 與?? 的環加成反應

乙烯基橋將已合成出的環外 1,3-丁二烯化合物 **30** 利用苯為溶劑加以攪拌

溶解，再加入親雙烯物之化合物?? 進行狄爾斯-阿爾德反應，加熱油浴在 85 ，反應 18 小時，待反應完全將溶劑抽乾，再以乙醚及正己烷清洗，可得白色固體，產率 72 % 。由於雙烯物與親雙烯在加成時會以立體障礙小的面進行[4+ 2]環化加成反應，<sup>17</sup> 因此預期有二種產物出現，分別為 *syn-exo* 及 *anti-exo* 加成。

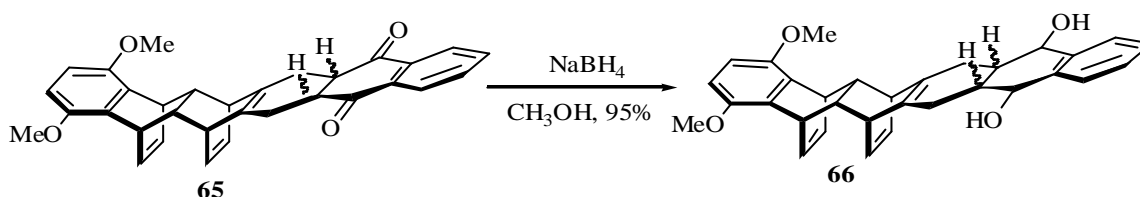
在紅外線光譜圖的分析中，產物的羰基的吸收訊號出現在  $1692\text{ cm}^{-1}$ ，在氫核磁共振光譜圖中，共出現積分值為 10 的五組  $\text{sp}^2$  碳上氫的吸收訊號，苯環碳上的氫出現在  $7.97 - 7.94$  (m, 2H),  $7.70 - 7.67$  (m, 2H),  $6.54 - 6.50$  (m, 2H)，乙烯基橋上的氫吸收訊號為  $6.06 - 5.94$  (m, 4H)，甲氧基訊號出現在  $3.76$ (s, 3H) 及  $3.74$  (s, 3H)，在  $^{13}\text{C}$ -核磁共振光譜圖及 DEPT 圖中，羰基的吸收訊號出現在  $197.77$  (two peaks)，乙烯基橋的-CH=吸收訊號分別位在  $147.63$  到  $126.79$ ，而-CH<sub>2</sub>-二級碳出現在  $26.30$  (two peaks)，由高解析質譜分析觀測值  $476.1981$  (理論值  $476.1988$ ， $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$ )，由以上光譜數據推斷證實此產物為化合物 **65** 的混合物，產物相對比例未經鑑定。



## 十一、稠合四氫-9,10-? ? 混合物 **65a** 及 **65b** 的還原反應

以環外 1,3-丁二烯化合物 **30** 合成出關鍵物的 1,4-二酮 **65** 立體異構混

合物之後，接著我們利用硼氫化鈉的還原性質，將化合物 65 以乙醇溶解及對等的比例加入四氫？喃來幫助溶解，攪拌約 5 分鐘待溶解至澄清後，冰浴下加入硼氫化鈉進行還原反應，以色層分析片點片追蹤，反應 5 到 10 分鐘，待化合物 65 在色層分析片上已消失後，加入水及二氯甲烷進行萃取，合成初期是以層析管柱沖提，可是雙醇化合物 66 具有-OH 基，其極性非常大，需以丙酮及正己烷沖提，因此改以乙醚及正己烷用再結晶得到白色固體化合物，產率 93 %。



產物在紅外線光譜圖的分析中，產物的羥基吸收訊號出現在  $3436\text{ cm}^{-1}$ ，而出現在  $1692\text{ cm}^{-1}$  的羰基的吸收訊號已經消失，氫核磁共振光譜圖中，出現積分比為 5 組  $\text{sp}^2$  碳上氫的吸收訊號，但其分裂數顯示此為兩種化合物，其中苯環碳上的氫出現在  $7.49 - 7.45$ 、 $7.32 - 7.25$  (m, 2H)，乙烯基橋上的氫吸收訊號為  $6.54 - 6.45$  (m, 2H)， $6.07 - 5.96$  (m, 4H)，甲氧基訊號出現在  $3.77$  (m, 6H)， $^{13}\text{C}$ -核磁共振光譜圖及 DEPT 圖中， $\text{sp}^2$  碳的吸收訊號位在  $147.59$  到  $107.92$  之間，而  $-\text{CH}_2-$  二級碳出現在  $27.09$ ，高解析質譜分析觀測值  $480.2292$  (理論值  $480.2301$ ， $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4$ )，由以上光譜數據證實此產物為化合物 66 的混合物。

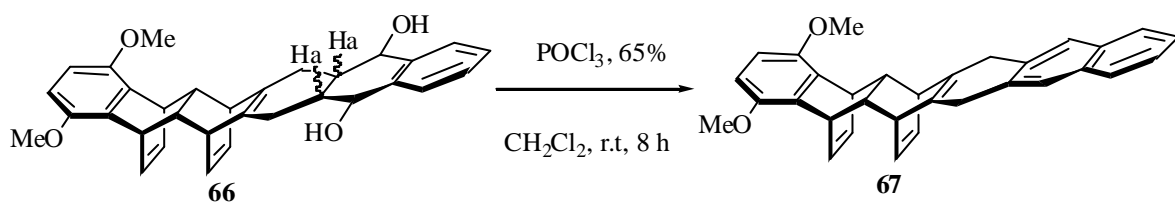
## 十二、稠合氫？ 67 的還原反應與合成之嚐試

由於環外 1, 3-丁二烯 30 與？？進行狄爾斯-阿爾德反應時，受到立體選擇性的影響，產生同向與反向的加成產物，因此我們接著將還原後的二醇混合物

66 以 Dean-Stark 脫水方式將化合物 66 轉換成具有雙苯結構的稠合氫？化合物 67。

將化合物 66 以苯溶解，加入聚磷酸  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  進行催化脫水反應，加熱至 120，保持迴流狀態反應 6 小時，以二氯甲烷及正己烷經由層析管柱沖提可得白色固體，產率 54 %。產物在紅外線光譜圖中並無-OH 基的寬吸收，再經由氫核磁共振光譜圖的解析發現，苯環碳上的氫吸收位置不同於化合物 66，但是雙鍵區已經消失，因此推測脫水反應中，化合物 66 已經由加熱的高溫產生裂解。

因此我們參照 Hart 的方法，<sup>26</sup> 將化合物 66 以二氯甲烷溶解，加入吡啶及三氯氧化磷進行脫水反應，室溫下反應 8 小時，以色層分析片點片追蹤，待反應完全後再以色層分析層析管柱分離，以二氯甲烷及正己烷沖提，可得白色固體化合物 67，產率 65 %。紅外線光譜圖分析中，化合物 66 的-OH 基的寬吸收訊號已經消失，在氫核磁共振光譜圖中，苯環碳上氫的吸收訊號出現在 7.68、7.55、7.31 及 6.51，其中 7.55 為單一吸收峰，與化合物 65 及 66 出現的訊號不同，且 67 的  $H_a$  已無朝上朝下問題，不論上或下已合歸為單一產物，並間接證實化合物 65 及 66 各有一組異構物。



化合物 67 的乙烯基橋碳上的氫吸收訊號為 6.12-6.09 (m, 4H)，甲氧基訊號出現在 3.75，<sup>13</sup>C-核磁共振光譜圖及 DEPT 圖中，6 支三級碳的吸收訊號分別位在 133.25, 133.08, 127.01, 126.63, 124.96 及 108.20，而-CH<sub>2</sub>-二級碳出現在 31.85，甲氧基訊號出現在 56.15，由高解析質譜分析觀測

值 444.2083 (理論值 444.2089,  $C_{32}H_{28}O_2$ ), 證實此產物為化合物 **67** 的結構。

### 十三、稠合氫? **67** 的氧化反應與合成

將化合物 **67** 以苯作為溶劑進行氧化反應, 再加入乙酸乙酯加以攪拌, 之後再以 DDQ 氧化劑嚐試著將化合物 **67** 予以氧化生成化合物 **68**, 反應控制油浴保持溫度在 90 之下, 持續加熱迴流反應 8 小時, 反應過程中以薄層色層分析片點片追蹤, 以減壓濃縮機除去溶劑後, 經由色層分析層析管柱單離, 以二氯甲烷及正己烷為沖液, 可得白色固體化合物, 產物在氫核磁共振光譜圖中出現許多雜訊, 且雙鍵區訊號已經消失, 僅剩下苯環碳上的氫以及甲氧基的強吸收訊號, 推測反應已經產生裂解而生成在紫外燈的長波長光源照射下具有螢光性質的化合物。

因此我們改變方式, 將化合物 **67** 以無水乙酸乙酯加以攪拌溶解, 再加入氧化劑 DDQ 進行氧化反應, 反應 6 小時後以薄層色層分析片點片追蹤, 待反應完成加入 5 毫升蒸餾水及 3 毫升二氯甲烷萃取兩次, 收集所有有機層, 再以無水硫酸鎂除水, 最後以減壓濃縮機濃縮、抽乾, 經由色層分析層析管柱單離, 以二氯甲烷及正己烷為沖液, 可得白色固體化合物 **68**, 產率 62 %。紅外線光譜圖分析中, 化合物 **68** 在氫核磁共振光譜圖中, 苯環碳上氫的吸收訊號出現在 8.22、7.92、7.59、7.38 及 6.49, 而乙烯基橋碳上的氫吸收訊號為 6.49-6.19, 幾乎重疊在一起無法判定其分裂係數值, 由高解析質譜分析觀測值 442.1934 (理論值 442.1933,  $C_{32}H_{26}O_2$ ), 證實此產物為化合物 **68** 的結構。

