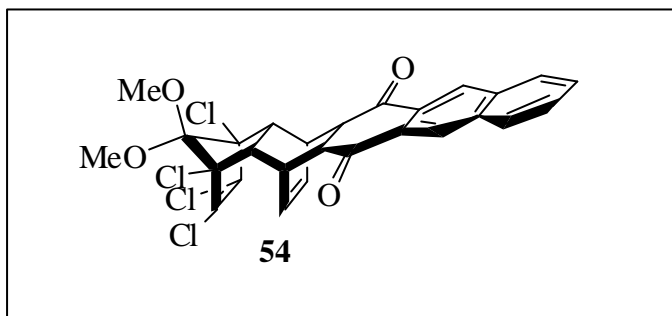


二. 實驗步驟與光譜資料

(1) 18, 19, 20, 21-四氯-25, 25-二甲氧基七環[14. 5. 2. 1^{18,21}. 0^{2,15}. 0^{4,13}. 0^{6,11}. 0^{17,22}]

二十五-4, 6, 8, 10, 12, 19, 23-七烯-3, 14-二酮



稱取半掩飾二氫? 化合物

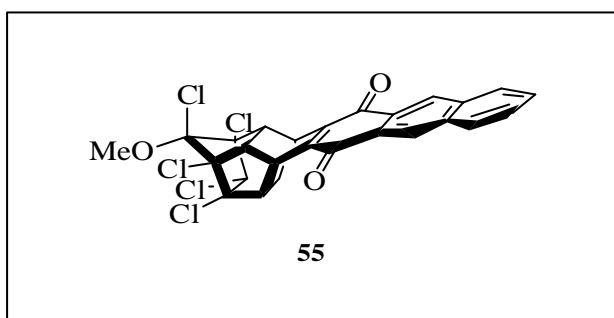
39(1.00 克, 2.92×10^{-3} 莫耳)置於 10 毫升圓底燒瓶中, 再加入?? (0.60 克, 2.92×10^{-3} 莫耳) (1,4- anthraquinone)及 8 毫升的苯加以攪拌溶解, 保持溫度在 85 之下反應 18

小時。經由薄層色層分析追蹤, 待反應完全再以減壓濃縮除去溶劑並且抽乾, 可得深棕色固體之產物, 以二氯甲烷/正己烷當沖提液, 經由色層分析層析管柱單離後可得黃色固體化合物 **54** (1.27 克, 79%) : mp 249-251

(Et₂O/hexane) ; Rf 0.42 (3/5 CH₂Cl₂/ hexane) ; IR (KBr, cm⁻¹) 3053, 2945, 2922, 2853, 1683, 1620, 1456, 1265, 1188, 762, 726 cm⁻¹;

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) 8.57 (s, 2H), 8.03 (dd, 2H, J = 2.54, 2.25 Hz), 7.67 (dd, 2H, J = 2.67, 2.13 Hz), 5.95 (dd, 2H, J = 1.50, 2.25 Hz), 3.70 (m, 2H), 3.62 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 3.28 (s, 2H), 2.96 (s, 2H).; ¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) 196.01 (s), 135.12 (s), 131.28 (s), 129.94 (d), 129.54 (d), 129.08 (d), 129.01 (d), 127.71 (s), 113.75(s), 77.19 (s), 52.81 (q), 51.67 (q), 51.33 (d), 50.07 (d), 35.33 (d); MS (FAB) m/z (relative intensity) 513 (MH⁺, 34), 551 (39), 549 (34), 515 (33), 460 (34), 411 (11), 397 (20), 371 (14), 307 (99), 289 (97), 253 (83), 209 (99), 154 (100); HRMS (FAB) m/z calcd for C₂₇H₂₀Cl₄O₄ (MH⁺) : 548.0116., obsd 548.0197. Anal. Calcd for C₂₇H₂₀Cl₄O₄: C, 58.91 ; H, 3.64 ; Found C, 59.08; H, 3.73.

(2) 18, 19, 20, 21-四氯-25, 25-二甲氧基九環[14. 5. 4^{19, 24}. 4^{20, 23}. 1^{18, 21}. 0^{2, 15}. 0^{4, 13}. 0^{6, 11}. 0^{17, 22}]二十五-2, 4, 6, 8, 10, 12,-六烯-3, 14-二酮

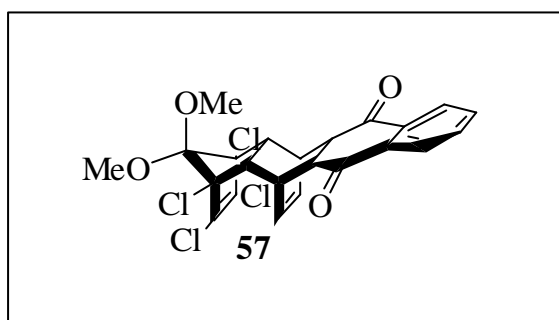


將化合物 **54** (0.10 克, 1.8×10^{-4} 莫耳) 置於 10 毫升的圓底燒瓶中，加入 5 毫升甲醇予以攪拌並待溶解，保持低溫冰浴之下，再加入 2N 氫氧化鈉 (0.01 克, 3.6×10^{-4} 莫耳) 水溶液加以攪拌，反應由黃色變為

棕黑色。攪拌 5 到 10 分鐘後，可利用薄層色層分析追蹤，待反應完全再加入 HCl (0.01 克, 3.6×10^{-4} 莫耳) 水溶液將之中合至中性，反應顏色由棕黑色變為黃棕色後，以二氯甲烷(10 ml $\times 3$)萃取三次，30 毫升飽和食鹽水除水，無水硫酸鎂除水、過濾，減壓濃縮除去溶劑後，再經由色層分析管柱單離，以二氯甲烷/正己烷 (1/5) 為沖提液，單離後可得黃色固體化合物 **55** (0.08 克, 1.62×10^{-4} 莫耳)，產率 89%。mp 310-312

(CH₂Cl₂/Hexane) ; R_f = 0.32 (CH₂Cl₂/Hexane = 1/10) ; IR (KBr, cm⁻¹) 2950, 1662, 1619, 1279, 1223, 803, 757 cm⁻¹ ; ¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz, ppm) d 8.67 (s, 2H), 8.07 (dd, 2H, J= 2.68, 2.11 Hz), 7.70 (dd, 2H, J= 2.68, 2.11 Hz), 4.47 (m, 2H), 3.66 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 2.82 (d, 2H), 2.78 (d, 2H); ¹³C-NMR(CDCl₃, 75MHz) d 180.56 (s), 146.67 (s), 134.79 (s), 130.24 (d), 129.69 (d), 129.26 (d), 128.62 (s), 106.49(s), 77.85 (s), 77.21 (s), 52.97 (d), 51.90 (q), 51.33 (q), 50.07 (d), 34.06 (d); MS (FAB⁺) *m/z* (relative intensity) 513 (MH⁺, 61) 549 (73), 547 (61), 460 (26), 411 (13), 397 (24), 327 (15), 307 (84), 289 (79), 219 (52), 165 (67), 154 (69), 91 (95), 57 (99) ; HRMS (FAB⁺) *m/z* calcd for C₂₇H₁₈Cl₄O₄ (MH⁺, 61): 545.9959. obsd 546.0040. Anal. Calcd for C₂₇H₁₈Cl₄O₄: C, 59.15; H, 3.31; Found: C, 58.92; H, 3.37.

(3) 14, 15, 16, 17-四氯-21, 21-二甲氧基六環[10. 5. 2. 1^{14, 17}. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}. 0^{13, 18}]二十
 一-4, 6, 8, 15, 19-五烯-3, 10-二酮

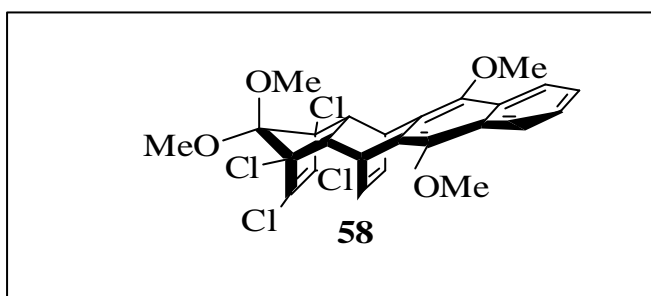


將半掩飾二氫? 化合物 **39** (5.00
 克, 1.46×10^{-2} 莫耳)置於 25 毫升單頸圓
 底 燒 瓶 中 , 並 加 入 ? ?
 (1,4-Naphthoquinone) (2.31 克, 1.46×10^{-2}
 莫耳)及 8 毫升的苯加以攪拌溶解, 保持
 溫度在 85 之下反應 18 小時。經由薄層

色層分析追蹤, 待反應完全以減壓濃縮除去溶劑並且抽乾, 利用乙醚及正
 己烷加以清洗可得白色沉澱物, 再加以抽乾、秤重, 可得白色固體化合物
57 (7.32 克, 1.46×10^{-2} 莫耳), 產率 84%。mp 138-140 (Et₂O/Hexane);
 R_f = 0.34 (CH₂Cl₂/Hexane=1/4); IR (KBr, cm⁻¹) 3072, 2955, 2846,
 1682, 1607, 1587, 1275, 757, 738 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz)
 8.01 (d, 2H, J = 3.3 Hz), 7.70 (d., 2H, J = 1.2 Hz), 5.95 (dd, 2H, J = 1.65,
 2.25 Hz), 3.65 (m, 2H), 3.61(s, 3H), 3.51 (s, 3H), 3.21 (m, 2H), 2.92 (s,
 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) 195.59(s), 135.54(s), 134.18(d),
 128.93(d), 127.65(s), 126.90(d), 113.70(s), 77.15(s), 52.78(q), 51.62(q),
 50.92(d), 49.96(d), 34.93(d); MS (FAB⁺) m/z (relative intensity) 499
 (M⁺, 38), 465 (36), 463 (35), 398(9), 308 (27), 307 (78), 253 (73),
 235 (21), 154 (100), 136 (99), 107 (69), 89 (67), 57 (54); HRMS
 (FAB⁺) m/z calcd for C₂₃H₁₈Cl₄O₄(MH⁺, 38): 497.9959. obsd 498.0032.
 Anal. Calcd for C₂₃H₁₈Cl₄O₄: C, 55.22; H, 3.07. Found C, 54.98; H,
 2.97.

(4) 14, 15, 16, 17-四氯-3, 10, 21, 21-四甲氧基六環[10. 5. 2. 1^{14, 17}. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}. 0^{13, 18}]

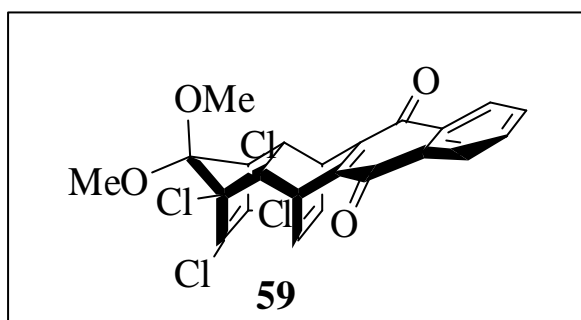
二十一-2, 4, 6, 8, 10, 15, 19-七烯



稱取烯雙酮二氯？化合物 57 (9.80 克, 1.9×10^{-2} 莫耳)用乙醇(50ml)及四氫？喃 (tetrahydrofuran, THF) 20 毫升溶解置於 250 毫升三頸瓶中，通入氮氣約 10 分鐘，再加入硫酸二甲酯(6.26 克, 5.87×10^{-2} 莫耳)

加以攪拌，另以分液漏斗緩慢滴入 20 毫升之 2N 氫氧化鈉(1.52 克, 3.8×10^{-2} 莫耳)水溶液，保持在室溫下反應 2 小時，以 TLC 點片追蹤，待反應完全後以減壓濃縮機抽乾，加入 30 毫升的水，再以 50 毫升二氯甲烷萃取兩次，30 毫升飽和食鹽水除水，無水硫酸鎂除水、過濾，減壓濃縮除去溶劑後，經由色層分析層析管柱分離，以正己烷為沖提液，單離後可得白色固體化合物 58 (8.20 克, 1.55×10^{-2} 莫耳), 產率 79 %。 mp 192-194 , Rf = 0.25 (CH₂Cl₂/Hexane = 1/9), IR (KBr, cm⁻¹) 2946, 2832, 1602, 1364, 1348, 1188, 787, 762, 733 cm⁻¹ ; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) 8.06 (dd, 2H, J = 2.68, 2.11 Hz), 7.48 (dd, 2H, J = 2.72, 2.22 Hz), 6.40 (dd, 2H, J = 1.35, 2.58 Hz), 4.48 (m, 2H), 3.93 (s, 6H), 3.50 (s, 3H), 3.47 (s, 3H); 2.87 (s, 2H) ; ¹³C-NMR (CDCl₃ , 75MHz) 145.77 (s), 132.88 (q), 130.93(s), 130.58 (d), 127.83 (q), 127.48 (q), 125.94 (d), 122.32 (d), 77.12(s), 62.79 (s), 52.75 (s), 51.96 (d), 51.52 (s), 33.29(d); MS (FAB⁺) m/z (relative intensity) 528 (51), 526 (44), 497 (24), 461 (9), 425 (8), 411 (8), 307 (8), 253 (82), 238 (100), 223 (99), 154 (33), 136 (32), 77 (27), 59 (18); HRMS m/z calcd for C₂₅H₂₂Cl₄O₄ (MH⁺, 44) : 526.0272, obsd 526.0276. Anal. Calcd for C₂₅H₂₂Cl₄O₄: C, 56.84; H, 4.20; Found: C, 57.12; H, 4.05.

(5) 14, 15, 16, 17-四氯-21, 21-二甲氧基六環[10.5.2.1^{14,17}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,18}]二十一-4, 6, 8, 10, 15, 19-七烯-3, 10-二酮



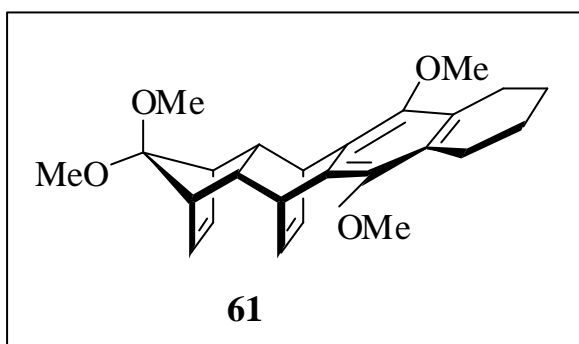
將化合物 57 (0.11 克, 2.0×10^{-4} 莫耳)置於 10 毫升的圓底燒瓶中, 加入 5 毫升甲醇予以攪拌並待溶解, 保持低溫冰浴之下, 再加入 2N 氫氧化鈉 (0.01 克, 4.01×10^{-4} 莫耳)水溶液加以攪拌, 反應由黃色變為棕黑色。攪拌 5 到

10 分鐘後, 可利用薄層色層分析追蹤, 待反應完全再加入 HCl (0.01 克, 4.01×10^{-4} 莫耳)水溶液將之中合至中性, 反應顏色由棕黑色變為黃棕色後, 以二氯甲烷(10 ml $\times 3$)萃取三次, 30 毫升飽和食鹽水除水, 無水硫酸鎂除水、過濾, 減壓濃縮除去溶劑後, 再經由色層分析管柱單離, 以二氯甲烷/正己烷 (1/5)為沖提液, 單離後可得黃色固體化合物 59 (0.09 克, 1.81×10^{-4} 莫耳), 產率 81%。mp 270-272 (CH₂Cl₂/Hexane); R_f = 0.33 (CH₂Cl₂/Hexane = 1/5); IR (KBr, cm⁻¹) 2949, 1656, 1593, 1323, 1295, 1232, 1187, 788, 736 cm⁻¹; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) 8.09 (dd, 2H, J = 2.35, 2.29 Hz), 7.71 (dd, 2H, J = 2.35, 2.29 Hz), 6.34 (dd, 2H, J = 1.29, 2.45 Hz), 4.57 (m, 2H), 3.49 (s, 6H), 2.81 (d, 2H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) 180.51 (s), 153.81 (s), 133.61 (d), 131.95 (s), 130.03 (d), 127.68(s), 126.40 (d), 115.52 (q), 76.46 (s), 52.71 (t, two peaks), 51.52 (d), 33.86(d).; MS (FAB⁺) m/z (relative intensity) 528 (51), 526 (44), 497 (24), 461 (9), 425 (8), 411 (8), 307 (8), 253 (82), 238 (100), 223 (99), 154 (33), 136 (32), 77 (27), 59 (18); HRMS m/z calcd for C₂₃H₁₆Cl₄O₄ (MH⁺, 56): 495.9803, obsd 495.9874. Anal. Calcd for C₂₃H₁₆Cl₄O₄: C, 55.45; H, 2.24; Found: C, 55.84; H, 2.02.

(6) 3, 10, 21, 21-四甲氧基六環[10. 5. 2. 1^{14, 17}. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}. 0^{13, 18}]二十一-2, 4, 10, 15,

19-五烯



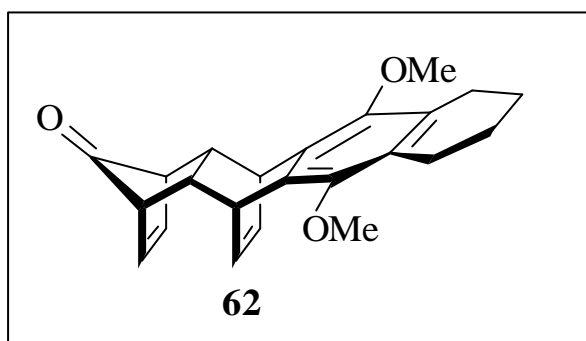
取 1, 4 對甲氧基化合物 58

(1.02 克, 1.93×10^{-3} 莫耳)以四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 5 毫升溶解置於 10 毫升反應瓶中, 秤取金屬鈉(1.80 克, 7.7×10^{-2} 莫耳)切成鈉丁, 加入反應瓶中。另取第三丁醇(2.28 克, 3.08

$\times 10^{-2}$ 莫耳)加入反應瓶中, 於 60 °C 下加熱迴流 40 小時, 以 TLC 片點片追蹤。待反應完成關掉加熱器, 使降至室溫並加以過濾分離鈉鹽固體與溶液, 再將溶液以減壓濃縮機抽乾, 以二氯甲烷(20 毫升 $\times 2$)及蒸餾水(20 毫升)萃取, 再以乙酸乙酯(20 毫升 $\times 2$)萃取兩次, 30 毫升飽和食鹽水除水, 無水硫酸鎂除水、過濾, 減壓濃縮除去溶劑後, 經由色層分析層析管柱分離, 以乙酸乙酯/正己烷為沖提液, 單離後可得白色固體化合物 61 (0.57 克, 1.44×10^{-3} 莫耳), 產率 75.0%。 mp 149-151 °C (EtOAc/hexane); R_f 0.40 (1/4 EtOAc/hexane); IR (KBr, cm^{-1}) 2930, 2828, 1459, 1320, 1267, 1119, 1067, 720 cm^{-1} ; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) 5.95 (dd, 2H, J = 1.16, 1.5 Hz), 5.60 (dd, 2H, 1.05, 1.05), 4.04 (d, 2H, 1.8 Hz), 3.71 (s, 6H), 3.10 (s, 3H), 3.07 (s, 3H), 2.89 (m, 2H), 2.70 (m, 4H), 2.58 (m, 2H), 1.73 (m, 4H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) 147.97 (s), 137.32 (s), 133.57 (d), 130.01 (d), 127.66 (s), 120.87(s), 61.24 (q), 51.78 (q), 49.70 (q), 48.37(d), 40.75(d), 36.63 (d), 23.61 (t), 22.59 (t); MS (EI, 70ev) m/z (relative intensity) 394 (M⁺, 100), 394 (100), 227 (40), 152 (64), 121 (86), 74 (94), 59 (58); HRMS m/z calcd for C₂₅H₃₀O₄ (MH⁺, 100): 394.2144, obsd 394.2138. Anal. Calcd for C₂₅H₃₀O₄: C, 76.11; H, 7.66; Found: C, 76.20; H, 7.41.

(7) 3, 10-二甲氧基六環[10. 5. 2. 1^{14, 17}. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}. 0^{13, 18}]二十一-2, 4, 10, 15, 19-五

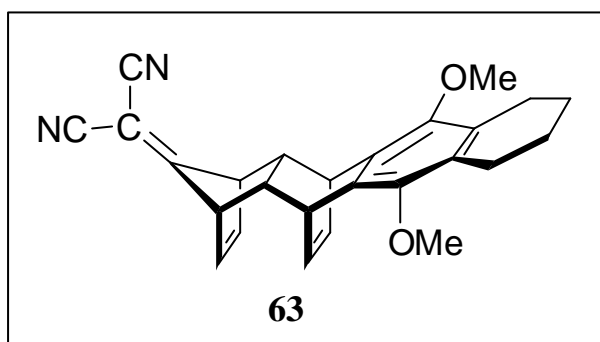
烯-21-酮



取 1, 4-對甲氧基化合物 **61** (1.80 克, 4.56×10^{-3} 莫耳)置入 25 毫升單頸瓶中, 並以 10 毫升之二氯甲烷攪拌溶解, 保持冰浴下加入 5 毫升之 3M 過氯酸水溶液攪拌, 反應 6 小時, 以 TLC 片點片追蹤。待反應完成, 取出有機層, 再以 10 毫升二氯甲烷萃取水層,

20 毫升飽和食鹽水除水, 無水硫酸鎂除水、過濾, 減壓濃縮除去溶劑後, 經由色層分析層析管柱分離, 以二氯甲烷/正己烷為沖提液, 單離後可得淡黃色固體, 再以乙醚做再結晶, 可得白色固體化合物 **62** (1.3 克, 3.77×10^{-3} 莫耳), 產率 82.0%。 mp 129-131 (CH₂Cl₂/hexane); R_f 0.40 (1/1 CH₂Cl₂/hexane); IR (KBr, cm⁻¹) 2936, 1768, 1459, 1321, 1065, 745, 701 cm⁻¹; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) 6.03 (dd, 2H, J = 2.25, 1.65 Hz), 5.96 (dd, 2H, J = 1.12, 1.20 Hz), 4.25 (m, 2H), 3.71 (s, 6H), 3.11 (s, 3H), 2.68 (m, 4H), 2.57 (d, 2H), 1.72 (m, 4H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) 198.61 (s), 148.05 (s), 136.19 (s), 134.12 (d), 128.38 (s), 127.78 (d), 61.30 (q), 51.81 (d), 38.06 (d), 36.28 (d), 23.58 (t), 22.51 (t); MS (EI, 70ev) m/z (relative intensity) 348 (M⁺, 8), 242 (100), 227 (92), 136 (32), 78 (78); HRMS m/z calcd for C₂₃H₂₄O₃ (MH⁺, 8): 348.1725, obsd 348.1728. Anal. Calcd for C₂₃H₂₄O₃: C, 80.21; H, 5.85. Found: C, 80.06, H, 6.02.

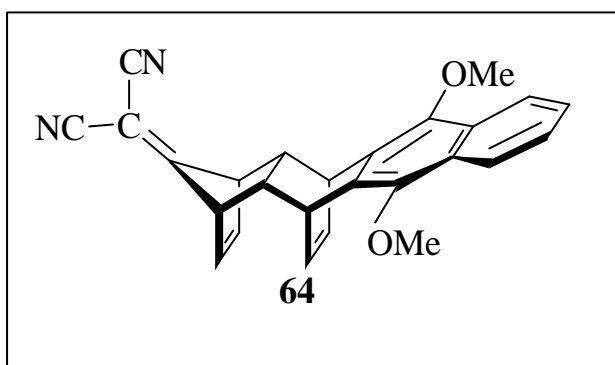
(8) 3, 10-二甲氧基六環[10.5.2.1^{14,17}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,18}]二十一-2, 4, 10, 15, 19, 21-六烯-21-丙二氰



將 1, 4-對甲氧基苯醌化合物 62 (0.11 克, 3.19×10^{-4} 莫耳)置入 10 毫升圓底反應瓶中, 加入 5 毫升乙醇及醋酸鈉(0.03 克, 3.83×10^{-4} 莫耳)予以攪拌溶解後, 再取丙二氰(0.02 克, 3.83×10^{-4} 莫耳)加入反應瓶中, 保持室溫下反應 6

小時, 以 TLC 片點片追蹤。待反應完成, 以減壓濃縮機除去溶劑, 加入 10 毫升蒸餾水與 20 毫升二氯甲烷萃取, 再以 15 毫升乙酸乙酯萃取水層, 收集所有有機層, 再以飽和食鹽水除水, 無水硫酸鎂除水、過濾, 減壓濃縮除去溶劑後, 經由色層分析層析管柱分離, 以二氯甲烷/正己烷為沖提液, 單離後可得白色固體化合物 63 (0.09 克, 2.26×10^{-4} 莫耳), 產率 71 %。 mp 181-183 (EtOAc/hexane); Rf 0.39 (1/3 EtOAc/hexane); IR (KBr, cm^{-1}) 2930, 2235, 1635, 1457, 1320, 1065, 746, 699 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm) 6.06 (dd, 2H, J = 1.65, 2.25 Hz), 5.72 (dd, 2H, J = 0.97, 1.05 Hz), 4.24 (dd, 2H, J = 1.57, 2.1 Hz), 3.72(s, 6H), 3.67(m, 2H), 2.68 (m, 4H), 2.50 (d, 2H, J = 0.75 Hz), 1.73 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) 22.45(t), 23.60(t), 36.17(d), 39.27(d), 49.53(d), 61.37(q), 68.22(q), 110.73(s), 128.87(s), 129.28(d), 133.64(d), 135.99(s), 148.21(s), 189.24(s); MS (EI, 70ev) m/z (relative intensity) 396 (M^+ , 100), 381 (37), 242 (38), 227 (46), 165 (22), 128 (13); HRMS m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (M^+) 396.1838, Obsd 396.1831.

(9) 3, 10-二甲氧基六環[10. 5. 2. 1^{14, 17}. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}. 0^{13, 18}]二十一-2, 4, 6, 8, 10, 15, 19, 21-八烯-21-丙二氰



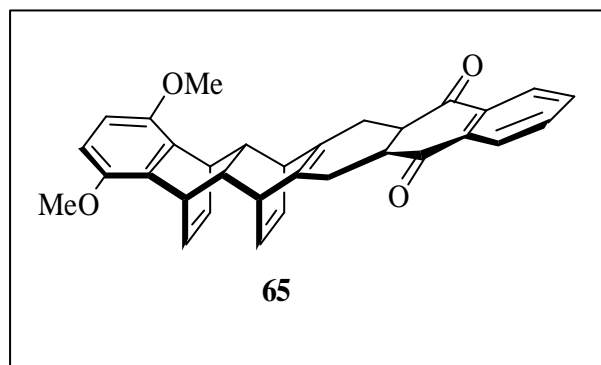
取丙二氰化合物 **63**(0.015 克, 3.78×10^{-5} 莫耳) 置於 10 毫升圓底反應瓶中, 並以 3 毫升的苯加以攪拌溶解, 另取氧化劑 2,3-二氰 - 5,6-二氯 - 1,4-對苯? (DDQ) (0.017 克, 7.56×10^{-5} 莫耳)及乙酸乙酯(2 毫升)置入反應瓶中, 保持在 85°C 下油浴

反應 8 小時, 以薄層色層分析片點片追蹤, 待反應完全降至室溫, 以減壓濃縮機抽除苯及乙酸乙酯溶劑, 加入 20 毫升蒸餾水及 10 毫升二氯甲烷萃取兩次, 再以 10% 鹽酸水溶液、飽和碳酸氫鈉、飽和食鹽水萃取, 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, 以正己烷為沖液, 可得白色固體化合物 **64** (0.01 克, 2.54×10^{-5} 莫耳), 產率 71%。

mp 105-107 (CH₂Cl₂/hexane); R_f 0.36 (1/9 EtOAc/hexane); IR (KBr, cm⁻¹) 2929, 2235, 1773, 1641, 1362, 1347, 1066, 747, 709; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) 8.04 (dd, 2H, J = 2.67, 2.13 Hz), 7.49(dd, 2H, J = 2.67, 2.13 Hz), 6.12(dd, 2H, J = 1.51, 2.38 Hz), 6.07(dd, 2H, J = 0.9, 0.9 Hz), 4.46(m, 2H), 3.93(s, 6H), 3.76(m, 2H), 2.60(m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) 36.03(d), 38.91(d), 49.64(d), 62.99(q), 110.70(s), 122.35(s), 122.43(d), 125.91(d), 127.33(s), 129.60(d), 133.22(d), 133.60(s), 154.44(s), 188.93(s); MS (EI, 70ev) m/z (relative intensity) 392(14), 377(7), 325(8), 223(9), 151(6), 143(35), 125(14), 111(27), 97(46), 83(46), 71(65), 57(100); HRMS m/z calcd for C₂₆H₂₀N₂O₂ (M⁺, 14):392.1525, Obsd 392.1523.

(10) 26, 29-二甲氧基八環[14. 10. 2. 2^{18,21}. 0^{2, 15}. 0^{4, 13}. 0^{6, 11}. 0^{25, 30}]三十-2, 6, 8, 10,

19, 25, 27, 29-九烯-5, 12-二酮

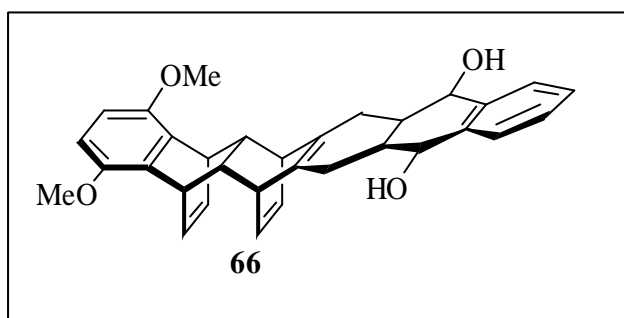


秤取對苯-二甲氧基-四烯化合物 30

(1.00 克, 3.14 × 10⁻³ 莫耳)置於 10 毫升圓底反應瓶內再加入 5 毫升苯攪拌溶解, 另取昇華過之?? (0.51 克, 3.14 × 10⁻³ 莫耳)加入反應瓶中, 保持油浴加熱 90 下反應 18 小時, 反應過程以薄層色層分析片點片追蹤。待反應終了, 以減

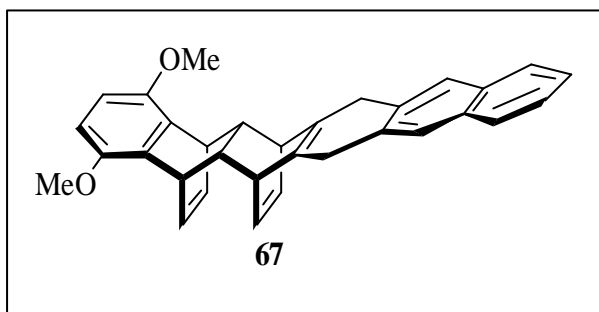
壓濃縮機除去溶劑後, 以乙醚及正己烷做再結晶, 可得白色固體化合物 65 (1.09 克, 72 %) mp 157-159 (Et₂O/hexane); Rf 0.33 (1/1 CH₂Cl₂/hexane); IR (KBr) 2927, 1692, 1594, 1493, 1254, 706 cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm) 7.96 (m, 2H), 7.68 (m, 2H), 6.54(m, 2H), 6.03(m, 2H); 6.01(m, 2H), 3.99(m, 2H), 3.74(m, 6H), 3.28(m, 2H), 3.04(m, 2H), 2.56(m, 2H), 2.25(m, 2H), 2.15(m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) 197.77 (s, two peaks), 147.63(s, two peaks) 138.10 (s, two peaks), 137.87(s, two peaks), 136.50(s, two peaks), 134.07(d, two peaks), 133.93(d, two peaks), 132.56(d, two peaks), 126.79(d, two peaks), 108.02(d, two peaks), 56.05(q, two peaks), 47.37(d, two peaks), 45.95(d, two peaks), 45.11(d, two peaks), 38.14(d, two peaks), 26.30(t, two peaks); MS (EI, 70ev) m/z (relative intensity) 476 (M⁺, 93), 472.2(16), 262(40), 244(30), 214(100), 188(92), 173(58), 145(10), 128(17), 115(10), 76(6); HRMS m/z calcd for C₃₂H₂₈O₄: 476.1988. Obsd 476.1981. Anal. Calcd for C₃₂H₂₈O₄: C, 80.65; H, 5.92. Found: C, 80.63; H, 5.65.

(11) 26, 29-二甲氧基八環[14. 10. 2. 2^{18,21}. 0^{2,15}. 0^{4,13}. 0^{6,11}. 0^{25,30}]三十-2, 6, 8, 10, 19, 23, 25, 27, 29-九烯-5, 12-二醇



秤取 1, 4-對甲氧基雙烯二酮化合物 **65** (0.53 克, 1.11×10^{-3} 莫耳) 置入 25 毫升圓底反應瓶內, 加入 10 毫升的乙醇及 10 毫升的四氫呋攪拌溶解至澄清狀, 再取硼氫化鈉 (0.10 克, 2.23×10^{-3} 莫耳) 加入反應瓶中, 保持在冰浴之下攪拌並反應 5 分鐘, 反應過程中以薄層色層分析片點片追蹤。待反應完全, 以減壓濃縮機除去四氫呋及乙醇溶劑後, 加入 20 毫升蒸餾水及 30 毫升二氯甲烷萃取兩次, 再以 10% 鹽酸水溶液、飽和碳酸氫鈉、飽和食鹽水萃取, 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, 利用乙醚及正己烷作為清洗液, 可得白色固體化合物 **66** (0.51 克, 1.06×10^{-3} 莫耳, 95%)。 mp 176-178 (Et₂O/Hexane); R_f 0.40 (1/2 Acetone/Hexane); IR (KBr, cm⁻¹) 3436, 2897, 1493, 1463, 1254, 1097, 704 cm⁻¹; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) 7.47(m, 2H), 7.29(m, 2H), 6.49(m, 2H), 6.02(m, 2H), 5.98(m, 2H), 4.73(m, 2H), 4.04(m, 2H), 3.76(m, 6H), 3.73(m, 2H), 3.10(m, 2H), 2.28(m, 2H), 2.19(m, 4H), 2.12(m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) 147.59(s, two peaks), 141.44(s, two peaks), 136.45(s, two peaks), 133.38(d, two peaks), 133.08(d, two peaks), 127.97(d, two peaks), 108.03(d, two peaks), 77.19(d, two peaks), 56.01(q, two peaks), 46.44(d, two peaks), 45.81(d, two peaks), 38.14(d, two peaks), 36.11(d, two peaks), 27.09(t, two peaks); MS (EI, 70ev) m/z (relative intensity) 480.3(M⁺, 7), 444.3(33), 214.1(100), 199.1(70), 188.1(54), 173.1(31), 156.1(8), 114.1(17), 91.1(12); HRMS m/z calcd for C₃₂H₃₂O₄: 480.2301. Obsd 480.2292. Anal. Calcd for C₃₂H₃₂O₄: C, 79.97; H, 6.71. Found: C, 79.60; H, 6.70.

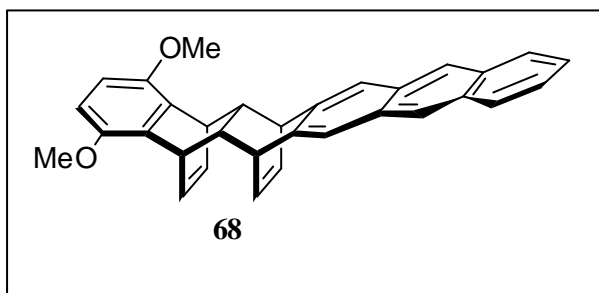
(12) 26, 29-二甲氧基八環[14. 10. 2. 2^{18,21}. 0^{2, 15}. 0^{4, 13}. 0^{6, 11}. 0^{25, 30}]三十-2, 4, 6, 8, 10, 12, 19, 23, 25, 27, 29-十一烯



將 1, 4-對甲氧基雙烯二醇化合物 66 (0.10 克, 2.08×10^{-4} 莫耳) 以 1 毫升的二氯甲烷溶解, 置入 5 毫升圓底反應瓶中加以攪拌, 保持室溫下加入 2 毫升的吡啶加以攪拌, 待攪拌至澄清後, 再將 1 毫升的三氯化磷加入反應瓶中, 並維持在室溫

下加以攪拌, 進行脫水反應, 反應過程中以薄層色層分析片點片追蹤。待反應完全, 以減壓濃縮機除去溶劑後, 加入 10 毫升蒸餾水及 10 毫升二氯甲烷萃取兩次, 再以 10% 鹽酸水溶液、飽和碳酸氫鈉、飽和食鹽水萃取, 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 67 (0.06 克, 1.35×10^{-4} 莫耳, 65%)。 mp 177-179 ; Rf 0.41 (1/4 CH₂Cl₂/Hexane); IR (KBr, cm⁻¹) 2923, 1599, 1493, 1257, 1081, 787, 747, 707 ; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) 7.68(dd, 2H, J = 2.64, 2.01Hz), 7.55(s, 2H), 7.32(dd, 2H, J = 2.64, 2.01Hz), 6.51(s, 2H), 6.12-6.09(m, 4H), 4.09(m, 2H), 3.75(s, 6H), 3.63(m, 4H), 3.24(m, 2H), 2.24(s, 2H) ; ¹³C-NMR (CDCl₃, 75MHz) 147.69(s), 138.11(s), 136.54(s), 133.46(s), 133.20(d), 133.05(d), 132.10(s), 126.96(d), 126.58(d), 124.93(d), 108.20(d), 56.15(q), 46.19(d), 45.75(d), 38.27(d), 31.85(t).; MS (EI, 70ev) m/z (relative intensity) 444.3(M⁺, 100), 377.2(2), 269.2(4), 256.2(13), 228.1(39), 215(23), 173.1(9), 145.1(2), 115.1(2), 91.1(4), 57.0(2) ; HRMS m/z calcd for C₃₂H₂₈O₂ : 444.2089. Obsd 444.2083. Anal. Calcd for C₃₂H₂₈O₂ : C, 86.45 ; H, 6.35. Found : C, 86.27 ; H, 6.56.

(13) 26, 29-二甲氧基八環[14. 10. 2. 2^{18,21}. 0^{2, 15}. 0^{4, 13}. 0^{6, 11}. 0^{25, 30}]三十-2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 19, 23, 25, 27, 29-十二烯



取化合物 **67** (7.2 毫克, 1.62×10^{-5} 莫耳) 置於反應瓶中, 加入乙酸乙酯予以攪拌溶解, 再取 2,3-二氰 - 5,6-二氯 - 1,4-對苯 ? (DDQ) (3.6 毫克, 3.24×10^{-5} 莫耳) 加入反應瓶中, 保持在室溫下持續反應 8 小

時, 反應過程中以薄層色層分析片點片追蹤。待反應完全, 以減壓濃縮機除去溶劑後, 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分離, 以二氯甲烷及正己烷為沖液, 可得白色固體化合物 **68** (5.0 毫克, 1.13×10^{-5} 莫耳), 產率 62 %。mp 108-110 (000/Hexane); Rf 0.41 (1/4 CH₂Cl₂/Hexane); IR (KBr, cm⁻¹) 2927, 1716, 1541, 1490, 1254, 1095, 902, 795, 706, 650; ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, ppm) 8.22(s, 2H), 7.92(dd, 2H, J = 1.65, 3.3 Hz), 7.59(s, 2H), 7.38(dd, 2H, J = 1.65, 3.3 Hz), 6.49(s, 2H), 6.21(m, 4H), 4.35(m, 2H), 3.93(m, 2H), 3.75(s, 6H), 2.28(s, 2H); MS (EI, 70ev) m/z (relative intensity) 442(M⁺, 55), 267(2), 254(66), 228(100), 226(10), 188(22), 173(10), 145(4), 97(6), 85(7), 71(9), 57(14); HRMS m/z calcd for C₃₂H₂₆O₂: 442.1933. Obsd 442.1934.

(14) 14, 15, 18, 19-四氯-21, 21-二甲氧基九環[0^{1,17}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{12,16}, 0^{13,20}, 0^{14,19}, 0^{16,17}]二十一-2, 4, 6, 8-四烯-3, 10-二酮

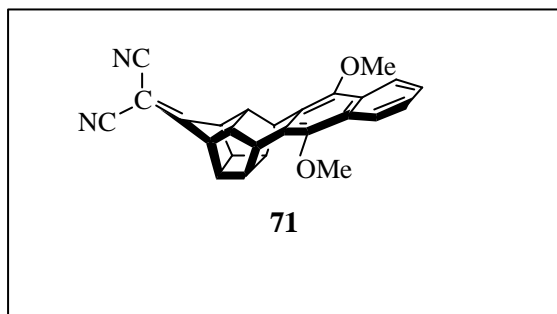


取化合物 **59** (0.10 克, 2.02×10^{-4} 莫耳)
置於反應瓶中, 加入二氯甲烷加以溶解,
並利用 U-V 紫外光照光 6-8 小時, 反應過
程中以薄層色層分析片點片追蹤。待反應
完全, 以減壓濃縮機除去溶劑後, 以減壓

濃縮機濃縮、抽乾, 可得黃色固體化合物 **70** (0.09 克, 2.01×10^{-4} 莫耳)。產率 99 %。IR (KBr, cm^{-1}) 2950, 1667, 1620, 1590, 1333, 1281, 1223, 793, 715, 551; ¹H-NMR (300MHz, CDCl_3 , ppm) 8.08(dd, 2H, J = 3, 3 Hz), 8.07(dd, 2H, J = 3, 3 Hz), 4.34(m, 2H), 3.62(s, 3H), 3.60(s, 3H), 2.75(m, 2H), 2.72(m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl_3 , 75MHz) 180.80(s), 145.09(s), 133.83(d), 132.03(s), 126.61(d), 106.41(s), 77.42(s), 76.58(s) 52.86(d), 51.81(q), 51.26(q), 49.96(d), 33.80(d); MS (EI, 70ev) m/z (relative intensity) 498 (M^+ , 1), 466(8), 461(100), 427(12), 425(17), 425(17), 390(3), 351(5), 316(6), 288(4), 255(15), 224(6), 209(7), 180(5), 152(6), 130(2), 113(3), 77(2), 76(3), 59(9). HRMS m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_4$: 497.9959. Obsd. 497.9966.

(15) 14, 15, 18, 19-四氫-21, 21-二甲氧基九環[0^{1,17}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{12,16}, 0^{13,20}, 0^{14,19}, 0^{16,}

¹⁷]二十一-2, 4, 6, 8-四烯-3, 10-二酮



取化合物 **59** (10.0 毫克, 2.45×10^{-5} 莫耳)置於反應瓶中,加入二氯甲烷加以溶解,並利用 U-V 紫外光照光 6-8 小時,反應過程中以薄層色層分析片點片追蹤。待反應完全,以減壓濃縮機除去溶劑後,以減壓濃縮機濃縮、抽乾,可得白色固體化合物 **71** (9.9 毫克, 2.21×10^{-4} 莫耳)。產率

99 %。IR (KBr, cm^{-1}) 2929, 2359, 1633, 1457, 1357, 1319, 1068, 985, 776, 669, 574; $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm) 8.11(dd, 2H, $J = 3, 3$ Hz), 8.10(dd, 2H, $J = 3, 3$ Hz), 3.91(s, 3H), 3.79(m, 2H), 3.28(m, 2H), 2.76(m, 2H), 2.60(m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75MHz) 191.45(s), 148.06(s), 128.30(s), 127.46(s), 126.40(s), 125.66(d), 122.09(d), 111.57(s) 63.04(s), 48.56(d), 46.97(d), 41.60(d), 41.57(s), 37.92(d); MS (EI, 70ev) m/z (relative intensity) 392(M^+ , 100), 377(7), 362(8), 345(5), 316(2), 297(3), 277(2), 249(6), 223(20), 207(8), 181(6), 165(11), 152(11), 139(4), 105(6), 77(7), 57(6). HRMS m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$: 392.1521. Obsd. 392.1525.