

記錄編號	3189
狀態	NC088FJU00065006
助教查核	
索書號	
學校名稱	輔仁大學
系所名稱	化學系
舊系所名稱	
學號	487336018
研究生(中)	陳偉政
研究生(英)	Wei-Cheng Chen
論	(壹) 9-取代雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯類化合物的合成與化性研究；(貳) 3-苯基-1-

文名稱 (中)	(苯磺醯基)亞胺基-2-丙烯的合成與反應
論 文 名 稱 (英)	(1) The Synthesis and Chemistry of 9-Substituted Bicyclo[6.1.0]non-1(9)-enes ; (2) The Synthesis and Reactions of (E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene
其 他 題 名	
指 導 教 授 (中)	李國安
指 導 教 授 (英)	Gon-Ann Lee
校 內 全 文 開 放 日 期	不公開
校 外 全	不公開

文開放日期	
全文不開放理由	
電子全文送交國圖.	同意
國圖全文開放日期.	2005.01.01
檔案說明	電子全文
電子全文	01
學位類別	碩士
畢業	88

學年度	
出版年	
語文別	中文
關鍵字 (中)	環丙烯 9-取代雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯類 9-氯雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯 9-溴雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯 雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯 9-甲基雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯 9-三甲基矽烷雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯。 3-苯基-1-(苯磺基)亞胺基-2-丙烯 [3-苯基-1-(苯磺基)亞胺基-2-丙烯]三羰鐵(0)錯合物。
關鍵字 (英)	Cyclopropene 9-Substituted bicyclo[6.1.0]non-1(9)-ene 9-Chlorobicyclo[6.1.0]non-1(9)-ene 9-Bromobicyclo-[6.1.0]non-1(9)-ene Bicyclo[6.1.0]non-1(9)-ene 9-Methylbicyclo[6.1.0]non-1(9)-ene 9-Trimethylsilylbicyclo[6.1.0]non-1(9)-ene. (E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene Tricarbonyl{(E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)-imino]-2-propene}iron(0)。
摘要 (中)	(壹) 9-氯雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯 (75) 與 9-溴雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯 (37) 可經由 9,9-二溴-1-氯雙環[6.1.0]壬烷 (74) 與 1,9,9-三溴雙環[6.1.0]壬烷 (36) 分別脫除 BrCl 與 Br <sub>2</sub> 而得到。化合物 37 可作為製備 9-取代雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯類的中間物，是經由溴-鋰金屬的交換及親核基的取代反應後，可分別得到雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯 (39)，9-甲基雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯 (34)，與 9-三甲基矽烷雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯 (98)。而得到的雙環環丙烯類化合物 75、37、39、34 與 98 可與環戊二烯形成相對地加成產物 99、100、101、102 與 103。這些 Diels-Alder 加成產物全是 endo-exo 異構物 (endo-addition from the view of the cyclopropene and exo-addition from the view of cyclononene)。我們也發現化合物 98 可經由因反應後得到偶合的產物 104a。(貳) 3-苯基-1-(苯磺基)亞胺基-2-丙烯 (181) 與 1.1 當量的 MeLi/LiBr 反應時，可得到化合物 156；但若與 2 當量的 MeLi/LiBr 反應時，卻生成化合物 156、182、183、184 與 185。若將化合物 181 與 1.1 或 2 當量的 PhLi 反應時，得到化合物 197；但化合物 181 在微量 LiBr 的幫助下與 2 當量的 PhLi 反應時，卻生成多樣的化合物。另一方面，我們也報導了[3-苯基-1-(苯磺基)亞胺基-2-丙烯]三羰鐵(0)錯合物 (155) 與 Me <sub>2</sub> CuLi 反應後再加入 CAN 可得到化合物 A，而錯合物 155 可從化合物 181 合成得到。
摘要 (英)	(1) 9-Chlorobicyclo[6.1.0]non-1(9)-ene (75) and 9-bromobicyclo-[6.1.0]non-1(9)-ene (37) were synthesized by dehalogenation of 9,9-dibromo-1-chlorobicyclo[6.1.0]nonane (74) and 1,9,9-tribromobicyclo-[6.1.0]nonane (36). Compound 37, an intermediate for the preparation of 9-substituted bicyclo[6.1.0]non-

	<p>) 1(9)-enes, underwent bromo-lithium exchange followed by nucleophilic substitution reactions to generate bi-cyclo[6.1.0]non-1(9)-ene (39), 9-methylbicyclo[6.1.0]non-1(9)-ene (34), and 9-trimethylsilylbicyclo[6.1.0]non-1(9)-ene (98). The bicyclic cyclopropenes 75, 37, 39, 34, and 98 reacted with cyclopentadiene to form 99, 100, 101, 102, and 103, respectively. All of these Diels-Alder adducts are endo-exo isomers (endo-addition from the view of the cyclopropene and exo-addition from the view of cyclononene). We also found compound 98 underwent ene reaction to give a dimeric product 104a. (2) When (E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene (181) treated with 1.1 equivalent MeLi/LiBr, dominating product 156 was formed. If excess MeLi/LiBr (2 eq.) was involved, the side products 182, 183, 184, and 185 became significant can be isolated and identified. Only compound 197 formed when compound 181 reacted with softer nucleophile, PhLi, in the absence of LiBr. When LiBr was introduced, products were complicate. We also report the compound A was synthesized by tricarbonyl{(E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)-imino]-2-propene}iron(0) (155) with Me<sub>2</sub>CuLi then followed with CAN. Complex 155 was formed from the compound 181.</p>
<p>論 文 目 次</p>	<p>中文摘要.....VII 英文摘要.....        .....VIII (壹) 9-取代雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯類化合物的合成與        化性研究 第一章、緒        論..... 2 1-1. 前        言..... 2 1-2. 環丙烯的合        成..... 3 1-3. 1,3-融合雙環環丙烯類化合物之合        成..... 6 第二        章、結果與討        論..... 15 2-1. 1-Bromocyclooctene 的合        成..... 16 2-2. 1,9,9-Trihalobicyclo[6.1.0]nonane 的合        成..... 16 2-3. 9-        Substituted bicyclo[6.1.0]non-1(9)-enes 的合成與反        應..... 17 第三章、結        論..... 23 第四章、實驗部        分..... 24 4-1. 使用儀        器..... 24 4-2. 使用藥品與溶        劑.....</p>

.....	25 4-3. 實驗步驟
驟.....	.....
.....	26 (A) 1,2-Dibromocyclooctane 的合成
成.....	.....
26 (B) 1-Bromocyclooctene 的合成	.....
成.....	.....
.....	26 (C) 1,9,9-Trihalobicyclo[6.1.0]nonane 的合成
成.....	.....
.....	27 (D) 9-Substituted bicyclo[6.1.0]-non-1(9)-enes 的合成與反應
應.....	.....
料.....	28 第五章、參考資料
.....	.....
.....	35 第六章、光譜資料
料.....	.....
.....	37 (貳) 3-苯基-1-(苯磺醯基)亞胺基-2-丙烯的合成與反應
章、緒論	.....
.....	77 第二章、結果與討論
論.....	.....
.....	90 2-1. Tricarbonyl{(E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene} iron(0)的合成
iron(0)的合成.....	90 2-2. (E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene 與 MeLi 的反應
應.....	91 2-3. (E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene 與 PhLi 的反應
應.....	97 2-4. Tricarbonyl{(E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene} iron(0)與 Me <sub>2</sub> CuLi 的反應
100 第三章、結論	.....
論.....	.....
.....	101 第四章、實驗部分
分.....	.....
.....	102 4-1. 使用儀器
器.....	.....
.....	102 4-2. 使用藥品與溶劑
劑.....	.....
.....	103 4-3. 實驗步驟
驟.....	.....
.....	104 (A) Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> 的合成
成.....	.....
.....	104 (B) (E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene 的合成
成.....	105 (C) Tricarbonyl{(E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene}iron(0) 的合成
成.....	106 (D) (E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene 的反應
propene 的反應.....	107 (E) Tricarbonyl{(E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene}iron(0) 與 Me <sub>2</sub> CuLi 反應
反應.....	113 第五章、參考資料

	料..... .....115 第六章、光譜資 料..... .....117
參 考 文 獻	<p>(壹) 1. (a) Liebman, J. F.; Greenberg, A. <i>Chem. Rev.</i> 1976, 76, 311. (b) Billups, W.E.; Haley, M. M.; Lee, G.-A. <i>Chem. Rev.</i> 1989, 89, 1147. (c) Halton, B; Banwell M. B. "Cyclopropenes", in the <i>Chemistry of the Cyclopropyl Group</i>; Rappoport, Z. Ed. Wiley: New York, 1987, Chapt. 21 2. Wiberg, K. B. "Structure, Energies and Spectra of Cyclopropenes", in the <i>Chemistry of the Cyclopropyl Group</i>; Rappoport, Z. Ed. Wiley: New York, 1987, Chapt. 1. 3. Dowd, P.; Gold, A. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1969, 85, 4. Baird, M. S.; Buxton, S. R.; Whitley, J. S. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1984, 25, 1509. 5. Lee, G.-A.; Shiau, C.-S.; Chen, C.-S.; Chen, J. <i>J. Org. Chem.</i> 1995, 60, 3565. 6. Lee, G.-A.; Chen, J.; Chen, C.-S.; Shiau, C.-S.; Cherng, C.-H. <i>J. Chin. Chem. Soc.</i> 1996, 43, 297. 7. Lee, G.-A.; Chen, C.-S. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1997, 38, 8717. 8. Lee, G.-A.; Chang, C.-Y. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1998, 39, 3013. 9. (a) Breslow, R.; Chu, W. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1974, 96, 4702. (b) Breslow, R.; Peterson, R. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1960, 82, 4426. (c) Dehmlow, E. V. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1965, 2317. (d) Weyerstahl, P., in <i>Chemistry of the Functional Group, Suppl. D, Vol. 2</i> (Patai, Eds. S.; Rappoport, Z.), Wiley, Chichester, 1983, 1451. 10. (a) Closs, G. L.; Krantz, K. D. <i>J. Org. Chem.</i> 1966, 31, 638. (b) Zimmerman, H. E.; Hovey, M. C. <i>J. Org. Chem.</i> 1979, 44, 2331. 11. D'yachenko, A. I.; Abramova, N. M.; Rudashevskaya, T. Y.; Nesmeyanova, O. A.; Nefedov, O. M. <i>Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.</i> 1982, 1193; <i>Chem. Abstract</i> 1983, 97, 109579. 12. Masuyama, Y.; Ueno, Y.; Okawara, M. <i>Chem. Lett.</i> 1979, 835. 13. Alder, K.; Kaiser, K.; Schumacher, M. <i>Ann. Chim.</i> 1957, 602, 80. 14. Makonikoff, W.; Krestowniff, A. <i>Liebigs Ann. Chem.</i> 1981, 208, 334. 15. Billups, W. E.; Lin, L.-J.; Arney, B. E., Jr.; Rodin, W. A.; Casserly, E. W. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1984, 25, 3935. 16. Chan, T. H.; Massuda, D. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1975, 16, 3383. 17. (a) Negishi, E.; Boardman, L. D.; Sawada, H.; Bagheri, V.; Stoll, A.; Tour, J. M.; Rand, C. L. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1998, 107, 2238. (b) Lee, G.-A.; Chen, C. P.-K.; Chen, M.-Y. <i>J. Chin. Chem. Soc.</i> 1998, 45, 381. 18. Eicher, T. H.; Bohm, S. <i>Chem. Ber.</i> 1976, 76, 311. 19. (a) Suda, M. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1980, 21, 4355. (b) Wittig, G.; Otten, J. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1963, 4, 601. (c) Magid, R. M.; Welch, J. G. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1968, 90, 5211. 20. (a) Baird, M. S.; Hussain, H. H.; Nethercott, W. J. <i>Chem. Soc. Perkin Trans. I</i> 1986, 1845. (b) Baird, M. S.; Nethercott, W. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1983, 24, 605. 21. (a) Stierman, T. J.; Johnson, R. P. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1985, 107, 3971. (b) <i>Ibid.</i> 1983, 105, 2495. 22. Kawase, T.; Oda, M. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1982, 23, 2677. 23. Parker, R. H.; Jones, W. M. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1984, 25, 1245. 24. (a) Shields, T. C.; Gardner, P. D. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1967, 89, 5425. (b) Billups, W. E.; Rodin, W. A.; Haley, M. M. <i>Tetrahedron</i> 1988, 44, 1305, and reference cited therein. 25. (a) Chan, T. H.; Massuda, D. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1975, 16, 3383. (b) Billups, W. E.; Lee, G.-A.; Arney, E. A.; Whitmire, H. W. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1991, 113, 7980. 26. A term first used by Lacombe, S.; Gondeau, D.; Cabioch, J.-L.; Pellerin, B.; Denis, J.-M.; Pfister-Guillouzo, G. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1988, 110, 6964. 27. Billups, W. E.; Lin, L.-J. <i>Tetrahedron</i> 1986, 42, 1575. 28. 陳俊杰, ?-氯雙環[6.1.0]壬-1(9)-烯與 8-氯雙環</p>

	<p>[5.1.0]辛-1(8)-烯的化性研究", 中華民國八十三年六月, 私立輔仁大學化學研究所碩士論文。 29. 陳美芸, 9-取代雙環[5.1.0]辛-1(8)-烯類化合物的化性研究", 中華民國八十八年六月, 私立輔仁大學化學研究所碩士論文。 30. Wiberg, K. B. "Structure, Energies and Spectra of Cyclopropenes", in the Chemistry of the Cyclopropyl Group; Rappoport, Z. Ed. Wiley: New York, 1987, Chapt. 21. 31. Tori, K.; Ueyama, M.; Tsuji, T.; Matsumura, H.; Tanida, H.; Iwamura, H. Tetrahedron Lett. 1974, 327. 32. 陳炳光, 9-取代雙環[5.1.0]辛-1(9)-烯類化合物的合成", 中華民國八十六年七月, 私立輔仁大學化學研究所碩士論文。(貳) 1. 徐建宏, ?-含硫取代雙烯三羰鐵錯合物親核加成反應之研究", 中華民國八十年六月, 私立輔仁大學化學研究所碩士論文。 2. 徐建宏, "硫取代雙烯鐵錯合物之親核加成反應及應用", 中華民國八十五年七月, 私立輔仁大學化學研究所博士論文。 3. Alper, H.; Edward, J. T. J. Organometal Chem. 1968, 14, 411. 4. (a) Evans, G.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. J. Organometal Chem. 1975, 102, 507. (b) Barton, D. H. R.; Gunatilaka, A. A. L.; NaKanishi, I.; Partin, H.; Widdowson, D. A. Worth, B. R. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 821. 5. (a) Saylor, A. A.; Beall, H.; Sieckhaus, J. F. J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 5792. (b) Mazzocchi, R. H.; Thomas, J. J. J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 8282. (c) Graf, R. E.; Lillya, C. P. J. Organomet. Chem. 1979, 166, 53. (d) Frank-Newmann, M.; Sedrati, M.; Mokhi, M. J. Organomet. Chem. 1987, 326, 389. (e) Bayoud, R. S.; Biehl, E. R.; Reeves, P. C. J. Organomet. Chem. 1979, 174, 297. 6. (a) Pearson, A. J.; Heywood, G. C.; J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1982, 2631. (b) Pearson, A. J.; Heywood, G. C. Tetrahedron Lett. 1981, 22, 1645. (c) Mincione, E.; Pearson, A. J.; Bouicelli, P.; Chandler, M.; Heywood, G. C.; Tetrahedron Lett. 1981, 22, 2929. 7. Coates, G. E.; Green, M. L. H.; Wade, K. "Organometallic Compounds" vol. II, Methuen, London, 1969, 65. 8. Dieck, H. T.; Bock, H. Chem. Comm. 1968, 678. 9. Otsuka, S.; Yoshida, T.; Nakamura, A. Inorg. Chem. 1967, 6, 20. 10. Yin, J.; Chen, J.; Xu, W.; Zhang, Z.; Tang, Y. Organometallics 1988, 7, 21. 11. Dank, T. N.; Thomas, S. E. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1990, 761. 12. Knolker, H. J.; Gonser, P. Synlett 1992, 571. 13. Knolker, H. J.; Baum, E.; Gonser, P.; Rohde, G.; Rottele, H. Organometallics 1998, 17, 3916. 14. 林彥慧, "Reactions of Tricarbonyl{(E)-3-phenyl-1-[(phenylsulfonyl)imino]-2-propene}iron(0)", 中華民國八十八年六月, 私立輔仁大學化學研究所碩士論文。 15. Jones, C. A. G.; North, M. Tetrahedron: Asymmetry 1997, 8, 3789. 16. Moody, C. J.; Lightfoot, A. P.; Gallagher, P. T. J. Org. Chem. 1997, 62, 746. 17. Moody, C. J.; Gallagher, P. T.; Lightfoot, A. P.; Slawin, A. M. Z. J. Org. Chem. 1999, 64, 4419. 18. Breslow, R.; Dowd, P. J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 2729</p>
論文頁數	183
附註	
全文	



點閱次數	
資料建置時間	
轉檔日期	
全文檔存取記錄	
異動記錄	M admin Y2008.M7.D3 23:17 61.59.161.35