

記錄 編號	6265
狀態	NC094FJU00065018
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	493336123
研究 生 (中)	李澤明
研究 生 (英)	Lee Tse-Ming
論文 名稱 (中)	以環合歧化反應合成硫取代之吡啶與喹啉衍生物之研究
論文 名稱 (英)	Synthetic Studies of Sulfur-substituted Indolizidines and Quinolizidines by Ring-Closing Metathesis
其他 題名	
指導 教授 (中)	周善行
指導 教授 (英)	Chou shang-shing Peter
校內 全文 開放 日期	不公開

校外全文開放日期	不公開
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.	2007.09.11
檔案說明	電子全文
電子全文	01
學位類別	碩士
畢業學年度	94
出版年	
語文別	中文
關鍵字(中)	衍生物 硫 環合歧化 氫原子 衍生物 化合物 甲苯 速率
關鍵字(英)	quinolizidine
摘要(中)	本論文利用環合歧化反應(RCM)合成出兩個新的吡啶化合物(quinolizidines)13 與 14。化合物 10 先轉換成 11，再進行 RCM 生成化合物 13。另外，化合物 1a 在 C-2 位置接上一 2-methyl-2-propenyl 的取代基得到

	<p>化合物 24，再與 PTSI 進行[4+2]環化加成反應合成出雙環化合物 26，並進一步切除氮上甲苯基，接上 allyl 基後進行 RCM 反應，可得到甲基位置位於 C-8 位置的化合物 14。我們比較了化合物 13 與 14 不同的生成速率，並推測其原因在於不同位置甲基和 C-6 的氫原子有不同程度的互斥。另外，我們也將化合物 13 氧化為 22 與 23。</p>
摘要 (英)	<p>This thesis has accomplished synthesis of new quinolizidine compounds 13 and 14 by ring-closing metathesis (RCM). Compound 10 was first converted to compound 11, which underwent RCM to give product 13. On the other hand, compound 1a was alkylated at C-2 to give 3-sulfolene 24, which was reacted with PTSI to give the cycloaddition product 26. Upon cleavage of the N-tosyl group, and attachment of the allyl group, the intermediate product 12 also underwent RCM to give quinolizidine 14, but only at much higher temperature and with lower yield. It is proposed that in the rate-determining step the different positions of the methyl group in compounds 11 and 12 had different steric hindrance with the C-6 hydrogen. Compound 13 was further oxidized by m-CPBA to compounds 22 and 23.</p>
論文 目次	<p>中文摘要.....i 英文摘要.....ii 緒論.....1 本論文研究重點.....11 實驗結果與討論.....13 結論.....24 使用之儀器、藥品和溶劑.....26 實驗步驟與光譜數據.....29 參考文獻.....45 附錄.....51</p>
參考 文獻	<p>1. (a) Sauser, J. <i>Angew. Chem. Int. Ed. Engl.</i> 1966, 5, 211. (b) Sauser, J. <i>Angew. Chem. Int. Ed. Engl.</i> 1967, 6, 16. (c) Sauser, J. <i>Angew. Chem. Int. Ed. Engl.</i> 1980, 19, 779. (d) Wasserman, A. <i>Diels-Alder Reactions</i>, Elsevier: New York, 1965. (e) Schmidt, R. R. <i>Acc. Chem. Res.</i> 1986, 19, 250. 2. Petrzilka, M.; Grayson, J. I. <i>Synthesis</i> 1981, 753. 3. (a) Fringuelli, F.; Taticchi, A. <i>Dienes in the Diels-Alder Reaction</i>, Wiley & Sons: New York, 1990. (b) Oppolzer, W. <i>Angew. Chem. Int. Ed. Engl.</i> 1977, 16, 10. (c) Brieger, G.; Bennett, J. N. <i>Chem. Rev.</i> 1980, 80, 63. (d) Fallis, A. G.. <i>Can. J. Chem.</i> 1984, 62, 183. 4. de Bruin, G.. <i>Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.</i> 1914, 17, 585. 5. (a) Mock, W. L. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1966, 88, 2857. (b) McGregor, S. D.; Lemal, D. M. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1966, 88, 2858. (c) Kellog, R. M.; Prins, W. L. <i>J. Org. Chem.</i> 1974, 39, 2366. 6. Gaoni, R. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1977, 18, 947. 7. (a) Chou, T. S.; Tso, H. H. <i>Org. Prep. Proc. Int.</i> 1989, 21, 259. (b) Chou, T. S.; Chou, S. S. <i>P. J. Chin. Chem. Soc.</i> 1992, 39, 625. 8. (a) Martin, S. F.; Desai, S. R.; Philips, G. W.; Miller, A. C. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1980, 102, 3294. (b) Yamada, S.; Suzuki, T.; Takayama, H. <i>Tetrahedron Lett.</i> 1981, 22, 3085. (c) Yamada, S.; Suzuki, T.; Takayama, H.; Miyamoto, K.; Matsunage, L.; Nawata, Y. <i>J. Org. Chem.</i> 1983, 48, 3483. (d) Weinreb, S. M.; Khatri, N. A.; Shringarpure, J. J. <i>Am. Chem. Soc.</i> 1979, 101, 5073. (e) Schmitthenner, H. F.;</p>

Weinreb, S. M. *J. Org. Chem.* 1980, 45, 3373. (f) Khatri, N. A.; Schmitthenner, H. F.; Shringarpure, J.; Weinreb, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 6387. (g) Yamada, S.; Ohsawa, H.; Suzuki, T.; Takayama, H. *J. Org. Chem.* 1986, 51, 4934.

9. (a) Boger, D. L.; Weinreb, S. M. *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*; Academic Press: Orlando, 1987. (b) Boger, D. L. *Chem. Rev.* 1986, 86, 781. (c) Weinreb, S. M.; Staib, R. R. *Tetrahedron* 1982, 38, 3087. (d) Weinreb, S. M.; Levin, J. I. *Heterocycles* 1979, 12, 949. (e) Weinreb, S. M. in *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M.; Fleming, I., Eds., Pergamon: Oxford, 1991, Vol. 5, p.401.

10. Alder, K. *Neuer Methoden der Praperativ Organischen Chemie*, Verlag Chemie: Weinheim, 1943.

11. Oppolzer, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 1031.

12. Kametani, T.; Takahashi, T.; Fukumoto, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1975, 737.

13. (a) Loven, R. P.; Speckamp, W. N.; Zunnebel, W. A. *Tetrahedron* 1975, 31, 1717. (b) Sisko, J.; Weinreb, S. M. *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 3037. (c) Birkinshaw, T. N.; Tabor, A. B.; Holmes, A. B.; Kaye, P.; Mayne, P. M.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commum.* 1988, 1599 and references cited therein.

14. Weinreb, S. M. *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 16.

15. (a) Krow, G. R.; Rodebaugh, R.; Carmosin, R.; Figures, W.; Panella, H.; DeVicar, G.; Grippi, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 5273. (b) Krow, G. R.; Johnson, C.; Boyle, M. *Tetrahedron Lett.* 1978, 19, 1971.

16. Satio, T.; Kimura, H.; Chonan, T.; Soda, T.; Karakasa, T. *Chem. Commum.* 1997, 1013.

17. Barluenga, J.; Aznar, F.; Fernandez, M. *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 6551.

18. (a) Chou, S. S. P.; Hung, C. C. *Tetrahedron Lett.* 2000, 40, 8323. (b) Chou, S. S. P.; Hung, C. C. *Synthesis* 2001, 2450. (c) Chou, S. S. P.; Chiu, H. C.; Hung, C. C. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 4653. (d) Chou, S. S. P.; Ho, C. W. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 8551.

19. Daly, J. W.; Spande, T. F. *Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives*; Pelletier, S. W., Ed; Wiley: New York, 1986, Vol. 3, Chapter 1.

20. (a) F^rstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3012. (b) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 18. (c) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* 1998, 54, 4413.

21. Felpin, F. X.; Lebreton, J. *Eur. J. Org. Chem.* 2003, 3693.

22. Tarling, C. A.; Holmes, A. B.; Markwell, R. E.; Pearson, N. D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1999, 1695.

23. Pilli, R. A.; Klitzke, C. F. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 5605.

24. Lim, S. H.; Ma, S.; Beak, P. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 4787.

25. Park, S. H.; Kang, K. H.; Ko, S.; Park, S.; Chang, S.; *Tetrahedron: Asymmetry* 2001, 12, 2621.

26. Chandra, K. L.; Chandrasekhar, M.; Singh, V. K. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 4630.

27. Barluenga, J.; Mateos, C.; Aznar, F.; Vald[?]s, C. *Org. Lett.* 2002, 4, 1971.

28. Ma, S.; Ni, B.; Liang, Z. *J. Org. Chem.* 2004, 69, 6305.

29. Chen, B. F.; Tasi, M. R.; Yang, C. Y.; Chang, J. K.; Chang, N. C. *Tetrahedron* 2004, 60, 10223.

30. Wijdeven, M. A.; Botman, P. N. M.; Wijtmans, R.; Schoemaker, H. E.; Rutjes, F. P. J. T.; Blaauw, R. H. *Org. Lett.* 2005, 7, 4005.

31. Davis, F. A.; Yang, B. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 8398.

32. Langlois, N.; Le Nguyen, B. K.; Retailleau, P.; Tarnus, C.; Salomon, E. *Tetrahedron: Asymmetry* 2006, 17, 53.

33. 梁菊芳, 輔仁大學化學研究所碩士論文, 2005。

34. Chou, S. S. P.; Chen, T. W. *J. Chin. Chem. Soc.* 2004, 51, 91.

35. Hopkins, P. B.; Fuchs, P. L. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 244.

36. (a) Chou, S. S. P.; Liou, S. Y.; Tsai, C. Y.; Wang, A. J. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 4468. (b) Chou, S.

	S. P.; Sung, C. C. J. Chin. Chem. Soc. 1989, 36, 601. 37. (a) Chou, S. S. P.; Wey, S. J. J. Org. Chem. 1990, 55, 1270. (b) Chou, S. S. P.; Yu, Y. J. J. Chin. Chem. Soc. 1997, 44, 373 and references cited therein. 38. Chou, S. S. P.; Tsao, H. J.; Lee, C. M.; Sun, C. M. J. Chin. Chem. Soc. 1993, 40, 53. 39. (a) Poulsen, C. S.; Madsen, R. Synthesis 2003, 1. (b) Mori, M. Enyne metathesis. In Alkene Metathesis in Organic Synthesis; F?rstner, A., Ed.; Springer: Berlin, 1998, p.133. (c) Willem A. L. van Otterlo; Ngidi, E. L.; Charles B. de Koning; Fernandes, M. A. Tetrahedron Lett. 2004, 45, 659.
論文 頁數	67
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 23:18 61.59.161.35