

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

8-Aryl-8-azaheptafulvenes
與
拉電子基取代之 heptafulvenes
和
一般或是較強給電子基取代之 fulvenes
加熱進行 [m+n] 環化加成反應之研究

計畫編號： NSC - 89 - 2113 - M - 034 - 003

執行期限： 88 年 8 月 1 日 至 89 年 7 月 31 日

個別型計畫主持人： 劉清揚

執行單位： 中國文化大學，應用化學研究所

摘要

在“較低溫”的反應條件下，“較強”拉電子基對稱雙取代，但是具有“較小”立體障礙之8,8-dicyanoheptafulvene 1a 會經由 8 個或是 4 個 π 電子和“較強”給電子基取代之 fulvene 2 的 2 個 π 電子分別進行 [8+2] 或是 [4+2] 環化加成反應得到“反向-內向” (*Anti-Endo*) [8+2] 環化加成生成物 3 或是“反向-外向” (*Anti-Exo*) [4+2] 環化加成生成物 4。

在“較高溫”的反應條件下，heptafulvene 1a 則“只”會經由 4 個 π 電子和 fulvene 2 的 2 個 π 電子進行 [4+2] 環化加成反應，主要得到“同向-內向” (*Syn-Endo*) [4+2] 加成生成物 5；次要得到 (反向/內向) “反向-內向” (*Anti-Endo*) [4+2] 加成生成物 6。

“較弱”拉電子基取代，但是具有“較大”立體障礙之 heptafulvenes 1b 會經由 8 個或是 4 個 π 電子和“較強”給電子基取代之 fulvene 2 的 2 個 π 電子分別進行 [8+2] 或是 [4+2] 環化加成反應，得到“反向-內向” (*Anti-Endo*) [8+2] 加成生成物 8 或是“反向-內向” (*Anti-Endo*) [4+2] 加成生成物 9。

8-aryl-8-azahepta-fulvenes 1a-e 和 fulvene 2，未能夠進行任何 [m+n] 環化加成反應。

關鍵詞：Heptafulvenes / Fulvenes / 8-Aryl-8-azaheptafulvenes
[8+2] / [4+2] 環化加成反應

Abstract

The more electron-deficient and less hindered heptafulvene **1a** reacted with strong electron-rich fulvene **2** give *anti-endo* [8 + 2] cycloadduct **3** and *anti-exo* [4 + 2] cycloadduct **4** at lower temperature.

At higher temperature, heptafulvene **1a** reacted with fulvene **2** give *syn-endo* [4 + 2] cycloadduct **5** (major) and *anti-endo* [4 + 2] cycloadduct **6** (minor).

The more weakly electron-deficient and more hindered heptafulvene **1b** reacted with **2** give *anti-endo* [8 + 2] cycloadduct **8** and *anti-endo* [4 + 2] cycloadduct **9**.

No cycloadduct was observed when 8-aryl-8-azaheptafulvenes **1a-e** reacted with fulvene **2**.

Key Words : Heptafulvenes / Fulvene / 8-Aryl-8-azaheptafulvenes

[8 + 2]/[4 + 2] Cycloadditions

緒論

有關於對稱性所容許的〔4+2〕、〔6+4〕、〔8+2〕和〔8+6〕加熱環化加成反應相互之間的競爭性，已引起了許多研究人員的興趣。

Tropone：LUMO 會經由 6 個或是 4 個 π 電子分別和“弱”給電子基取代之 6,6-dimethyl- and 6,6-diphenylfulvenes：HOMO 分別進行〔6+4〕或是〔4+2〕環化加成反應。¹⁻³

顯著不同地，電子型態類似於 tropone；但是“硫”取代之 tropothione：HOMO，卻“只”會經由 8 個 π 電子和上述“弱”給電子基取代之 fulvenes：LUMO 進行〔8+2〕環化加成反應。⁴

本實驗室研究實驗結果顯示，⁵⁻⁷ 電子型態類似於 tropone；但是“碳”取代且拉電子基取代之 heptafulvenes 1a, b：LUMO 會經由 8 個、6 個或是 4 個 π 電子分別和上述“弱”給電子基取代之 fulvenes：HOMO 進行〔8+2〕、〔6+4〕或是〔4+2〕環化加成反應。

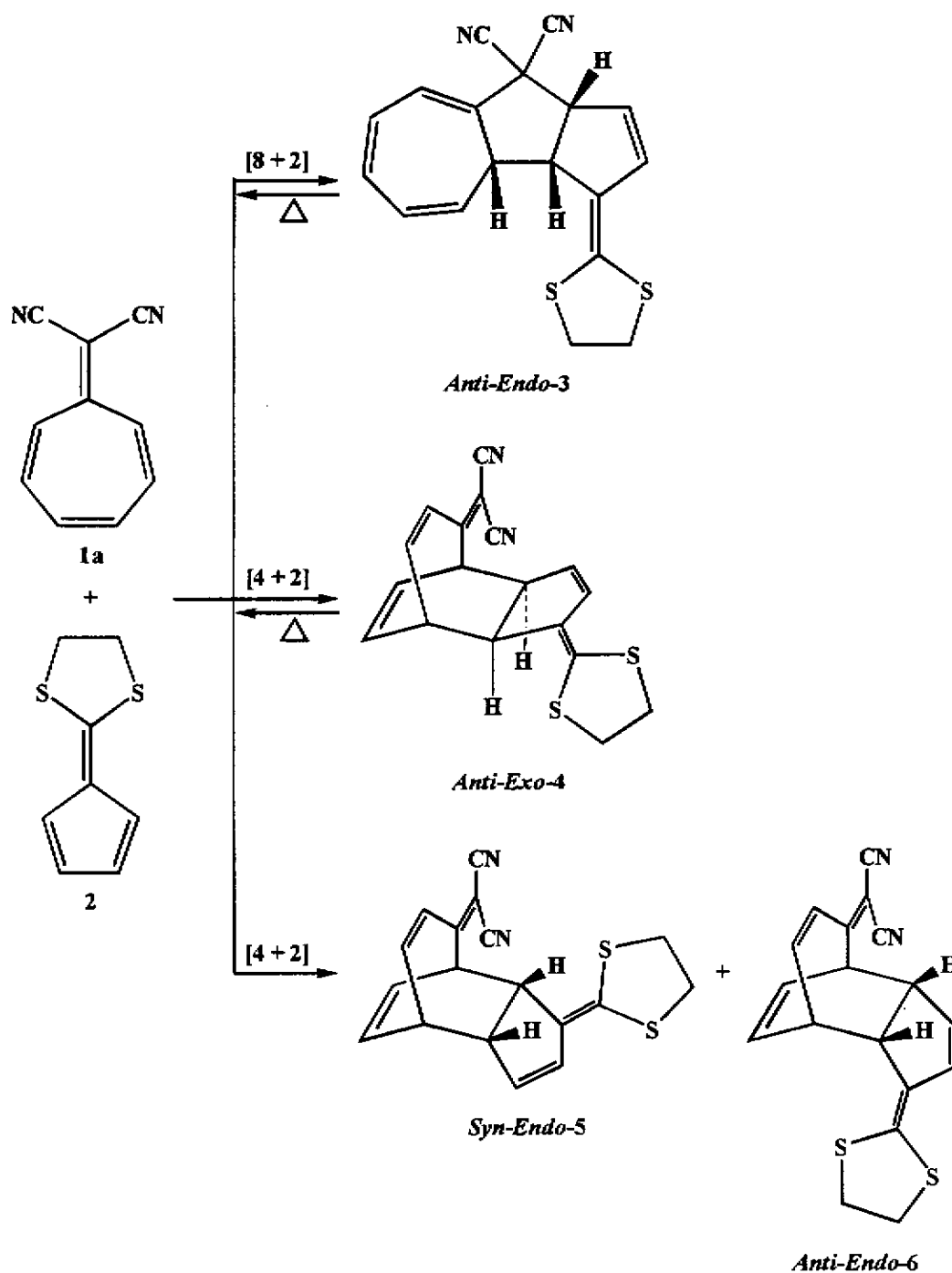
本實驗室最近研究實驗結果顯示，⁸ 電子型態類似於 tropone；但是“氮”取代之 8-aryl-8-azaheptafulvenes 3a-e：LUMO 會經由 6 個或是 4 個 π 電子分別和上述“弱”給電子基取代之 fulvenes：HOMO 進行〔6+4〕或是〔4+2〕環化加成反應。

基於上述研究以及我們在 heptafulvenes 和 fulvenes 兩類化合物環化加成反應的實際經驗與瞭解，激發了本實驗室以拉電子基取代之 heptafulvenes 1a, b (8π 、 6π 、 4π) 與 8-aryl-8-azaheptafulvenes 3a-e (8π 、 6π 、 4π) 分別和“強”給電子基取代之 fulvene 2 (6π 、 4π 、 2π) 為反應物，加熱進行一系列〔8+6〕、〔8+2〕、〔6+4〕和〔4+2〕環化加成反應研究之構想。主要的目的是在探討其相互之間的反應性，進而瞭解影響其環化加成反應之立體選擇性 (Diastereoselectivity)、位置選擇性 (Periselectivity) 和位向選擇性 (Regioselectivity) 的因素。

實驗解果

(A) “較強”拉電子基對稱雙取代，但是具有“較小”立體障礙之 8,8-dicyanoheptafulvene 1a 和 “較強”給電子基取代之 fulvene 2 加熱進行分子間 [m+n] 環化加成反應研究。見圖一。

圖一：



經由本實驗室最近研究實驗的結果發現，溫度效應為控制其反應之重要因素。

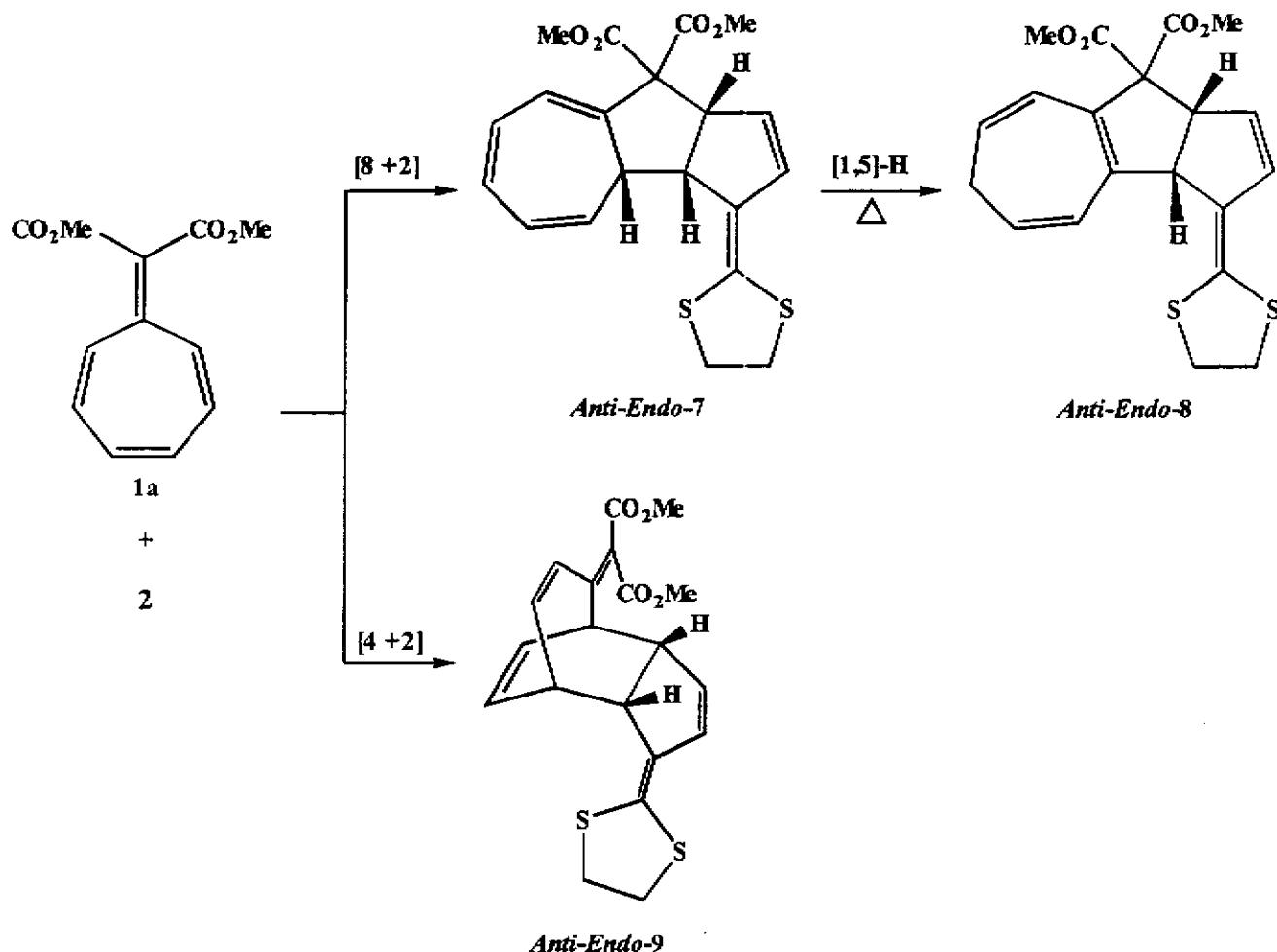
在“較低溫”的反應條件下，heptafulvene 1a 會經由 8 個或是 4 個 π 電子和 fulvene 2 的 2 個 π 電子分別進行 [8+2] 或是 [4+2] 環化加成反應得到“反向-內向” (*Anti-Endo*) [8+2] 環化加成生成物 3 或是“反向-外向” (*Anti-Exo*) [4+2] 環化加成生成物 4。見上頁圖一。

在“較高溫”的反應條件下，heptafulvene 1a 則更進一步顯示出極佳之位置選擇性 (Periselectivity) 與位向選擇性 (Regioselectivity)，“只”會經由 4 個 π 電子和 fulvene 2 的 2 個 π 電子進行 [4+2] 環化加成反應，主要得到“同向-內向” (*Syn-Endo*) [4+2] 加成生成物 5；次要得到 (反向/內向) “反向-內向” (*Anti-Endo*) [4+2] 加成生成物 6。見上頁圖一。

在所進行的環化加成反應當中，並未分離出任何的 [8+6] 或是 [6+4] 環化加成生成物。

(B) “較弱”拉電子基對稱雙取代，但是具有“較大”立體障礙之 heptafulvenes 1b 和“較強”給電子基取代之 fulvene 2 加熱進行分子間 [m+n] 環化加成反應研究。見圖二。

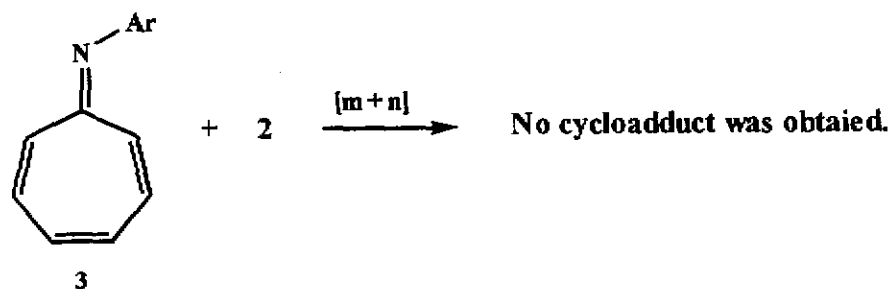
圖二：



經由本實驗室最近研究實驗的結果發現，“較弱”拉電子基取代，但是具有“較大”立體障礙之 heptafulvenes 1b 會經由 8 個或是 4 個 π 電子和“較強”給電子基取代之 fulvene 2 的 2 個 π 電子分別進行 [8+2] 或是 [4+2] 環化加成反應，得到“反向-內向” (*Anti-Endo*) [8+2] 加成生成物 8 或是“反向-內向” (*Anti-Endo*) [4+2] 加成生成物 9。見圖二。

(C) 8-Aryl-8-azaheptafulvenes (1a-e) 和 “較強” 給電子基取代之 fulvene 2 加熱進行分子間 [m+n] 環化加成反應研究。見圖三。

圖三：

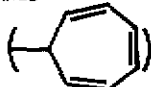


a) Ar = C₆H₄-p-Cl

b) Ar = C₆H₄-p-Br

c) Ar = C₆H₄-p-OMe

d) Ar = C₆H₄-p-Me

e) Ar = C₆H₄-p-

經由本實驗室最近研究實驗的結果發現，8-aryl-8-azaheptafulvenes 1a-e 和 fulvene 2，未能夠進行任何 [m+n] 環化加成反應。

LIST OF REFERENCES

1. K.N. Houk, L.J. Luskus, and N.S. Bhacca, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6392 (1970).
2. H.R. Pfaendler and H. Tanida, *Helv. Chim. Acta.*, **56**, 545 (1973).
3. T. Sasaki, K. Kanematsu, and T. Kataoka, *Chem. Lett.*, 1183 (1973).
4. T. Machiguchi, T. Hasegawa, Y. Ishii, S. Yamabe, and T. Minato, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11536 (1993).
5. C.-Y. Liu and S.-T. Ding, *J. Org. Chem.*, **57**, 4539 (1992).
6. C.-Y. Liu, S.-T. Ding, S.-Y. Chen, C.-Y. You, and H.-Y. Shie, *J. Org. Chem.*, **58**, 1628 (1993).
7. C.-Y. Liu, H.-Y. Shie, S.-Y. Chen, C.-Y. You, W.-C. Wang, L.-N. Ha, H.-J. Yang, and C.-M. Tseng, *Tetrahedron*, **53**, 17275 (1997).
8. C.-Y. Liu and C.-C. Chen, *Tetrahedron Lett.*, submit for publication.