

化合物 29 之結構鑑定：

化合物 29 為淡黃色晶體，熔點 96.2-98.6 。

質譜(EIMS) (圖 29-1)：由分子離子峰(m/z 315)及元素分析結果得知此化合物分子式為 $C_{18}H_{18}FNO_3$ ，與預期相符。

IR 圖譜(圖 29-2)：在波數 3236 cm^{-1} 處有二級醯胺基伸縮振動之吸收峰；在波數 1653 cm^{-1} 處有 C=O 伸縮振動之吸收峰。

UV 圖譜：在 317.0 nm 及 251.5 nm 處有最大吸收。

$^1\text{H-NMR}$ (Chloroform- d_1 , 200 MHz) (圖 29-3)：

積分值顯示此化合物有 18 個氫。初步判斷較高磁場處的 4 組質子訊號 d 1.30 (3H, *t*, $J = 7.0\text{ Hz}$)、d 3.65 (3H, *s*)、d 4.20 (2H, *q*)及 d 4.85 (1H, *s*)，分別歸屬於 CH_3 、 OCH_3 、 CH_2 及 H-2 之訊號；最低磁場處的 d 10.31 (1H, *s*) 歸屬於 NH 之訊號；其餘為 8 個芳香氫。由訊號分裂模式及偶合情形得知 d 6.58-6.71 (4H, *m*)歸屬於 H-2'', H-6''及 H3'', H-5''之訊號，且由於 4''- OCH_3 誘導效應的影響，H-2'', H-6''與 H3'', H-5''相較出現於較低磁場處。另外 4 個芳香氫訊號歸屬見下述。

$^{13}\text{C-NMR}$ (Chloroform- d_1 , 50 MHz) (圖 29-4)：

顯示有 17 個碳原子訊號，但由分子式得知有 18 個碳，推測可能是兩組結構對稱的碳訊號(C-2'', C-6''與 C-3'', C-5'')重疊；及推測可能鄰近 F 原子之 3 個芳香碳與 F 原子產生偶合，呈現 double split 狀態；另外還有 2 個碳原子重疊所致，故碳譜顯現 17 個訊號($17 = 18 - 2 + 3 - 2$)。初步判斷最高磁場處的 d 14.50 歸屬於 CH_3 之訊號，最低磁場處的 d 170.13 歸屬於 C_1 之訊號。

此外，C-2'受 F 原子 $^1J_{\text{CF}}$ coupling 之影響，所以將 d 158.87 (*d*, $J = 249.2\text{ Hz}$)歸屬於 C-2'之訊號；C-1'及 C-3'受 F 原子 $^2J_{\text{CF}}$ coupling 之影響，且比對類似結構化合物 26 之碳譜(圖 26-6)，發現 C-1'可能重疊在 d 124.12 內，所

以將 δ 115.84 ($d, J = 21.0$ Hz) 歸屬於 C-3' 之訊號；C-4' 受 F 原子 $^3J_{CF}$ coupling 之影響，所以將 δ 131.01 ($d, J = 8.1$ Hz) 歸屬於 C-4' 之訊號。

HMQC (Chloroform- d_1 , 200 MHz) (圖 29-5) :

依循碳與氫之相關性，分別將 δ 55.24、 δ 59.18、 δ 89.24、 δ 113.76 及 δ 124.12 歸屬於 4''-OCH₃、CH₂、C-2、C-3''、C-5'' 及 C-2'', C-6'' 之訊號。此外，已從碳譜推得 C-3' 及 C-4' 之訊號，於是 H-3' 及 H-4' 之訊號分別為 δ 6.88-6.94 (m) 及 δ 7.29-7.34 (m)。再者， δ 124.12 及 δ 130.50 經由比對類似結構化合物 26 之碳譜(圖 26-6)得知分別歸屬於 C-5' 及 C-6' 之訊號，所以 H-5' 及 H-6' 之訊號分別為 δ 7.08 (1H, $ddd, J = 7.5, 7.5, 1.1$, Hz) 及 δ 7.29-7.34 (m)。

NOESY (Chloroform- d_1 , 300 MHz) (圖 29-6) :

為了鑑別化合物 29 結構為 *E* form 或者 *Z* form，於是委託國立成功大學精密儀器中心測定 NOESY 圖譜。原本預期化合物 29 結構為 *E* form 之狀態較為穩定；但由圖譜發現 H-2 與 H-6' 及 NH 與 H-2'' 有偶合關係，推測可能 NH 與 C₁=O 形成氫鍵(NH...O=C₁)所致，如 Fig. 4 所示。由此得知化合物 29 結構為 *Z* form。

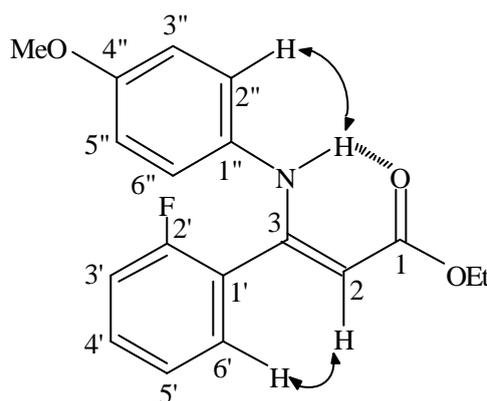


Fig. 4

綜合上述圖譜數據分析，可以確定化合物 29 為 ethyl (2*Z*)-3-(2-fluorophenyl)-3-[(4-methoxyphenyl)amino]acrylate。