

2014 年第四十六屆國際化學奧林匹亞競賽 --理論試題(3)

第四十六屆國際化學奧林匹亞競賽代表團

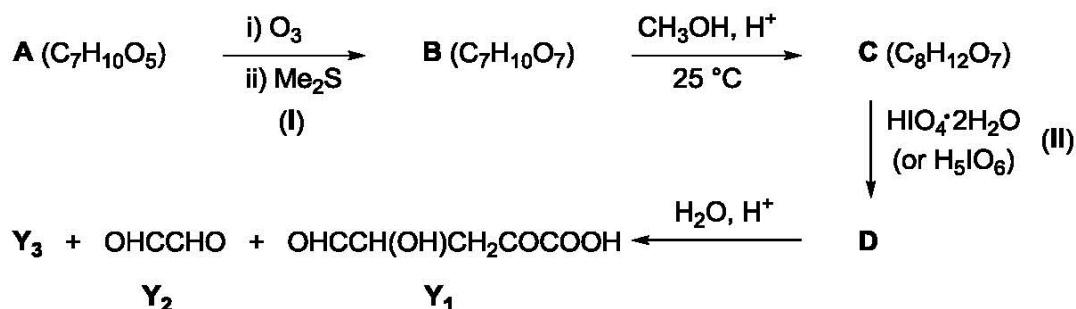
理論試題 (續)

Theoretical Problem 8 8.0% of the total	Code:		Question	8a	8b	8c	8d	Total
	Examiner		Mark	15	2	12	10	39
			Grade					

問題八：八角

八角(*Illicium verum* 或 *Star anise*)是一種生長於越南北部小的原生常青植物。八角果實在越南可被用來當作藥物使用；同時，它也被用來製備具有越南特色的湯品‘phở’時的香料之一。

羧酸 A 可從八角果實中分離獲得。化合物 A 的結構可經由下面一系列反應推導而得到：



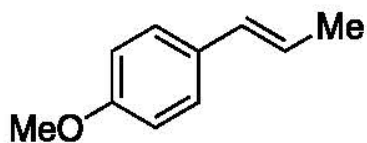
上述反應式(I)中清楚地顯示結構中碳碳雙鍵(C=C bond)經臭氧裂解後，兩種碳原子分別會和氧形成兩種不同種類的碳氧鍵結。

上述反應式(II)中顯示裂解 1,2-二醇(1,2-diols)的氧化過程及結果，是打斷其中的 C(OH) - C(OH)的鍵後而產生羰基化合物。

8a. 畫出化合物 Y_1 、 Y_2 及推導出的 Y_3 ，和 A、B、C、D 的結構，其中化合物 A 只有一個氫是屬於烯類(碳碳雙鍵)上的氫。

Y₁	Y₂	Y₃
A		B
C		D

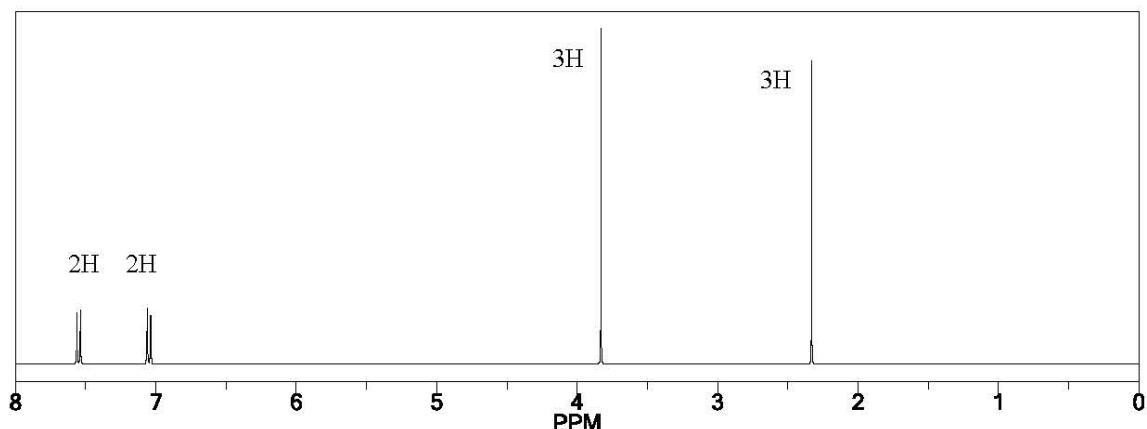
茴香腦(Anethole)為從八角中所提煉出來的主要成分，它是一種便宜的化學前驅物，可用來製造許多醫療藥品。



Anethole

茴香腦

茴香腦和亞硝酸鈉(sodium nitrite)在醋酸中反應時，可產生一個結晶固體 **E**($C_{10}H_{10}N_2O_3$)。化合物 **E** 的紅外線光譜(IR spectrum)顯示 **E** 不具有非芳香性的碳碳雙鍵(non-aromatic C=C bond)吸收，而 **E** 的核磁共振光譜圖(1H NMR spectrum)如下圖所示：

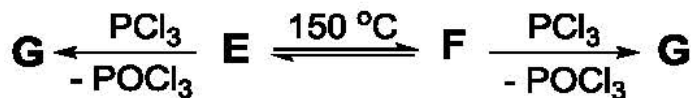


8b. 根據 ¹H NMR 的資料分析顯示，化合物 **E** 和茴香腦兩者之間的結構差異屬於下列哪一選項？

- E 的碳碳雙鍵為順式(*cis*-C=C)，而茴香腦為反式(*trans*)
- E 不可能含有非芳香性的碳碳雙鍵(non-aromatic C=C bond)
- E 是茴香腦和 N₂O₂ 的加成產物
- E 是茴香腦和 N₂O₃ 的加成產物
- E 並未如茴香腦一樣地具有兩個屬於反式烯類的氫

	Pick one of the above statements 從上述選項中選出一個正確答案
From ¹H NMR data 根據 ¹ H NMR 資料	

在 150°C 條件下，將 **E** 加熱數小時後，其中有一部分的 **E** 會異構化而轉換成化合物 **F**；在相同條件下加熱 **F** 時，其中有一部分的 **F** 亦會異構化而轉換成 **E**。上述兩種反應的結果均會產生相同成分，而且是 **E** 和 **F** 相互平衡的混合物。化合物 **E** 和 **F** 兩者皆含有完全相同的官能基。當化合物 **E** 和 **F** 分別和三氯化磷(PCl₃，phosphorus trichloride)加熱時，兩者皆會失去一個氧而形成化合物 **G**。



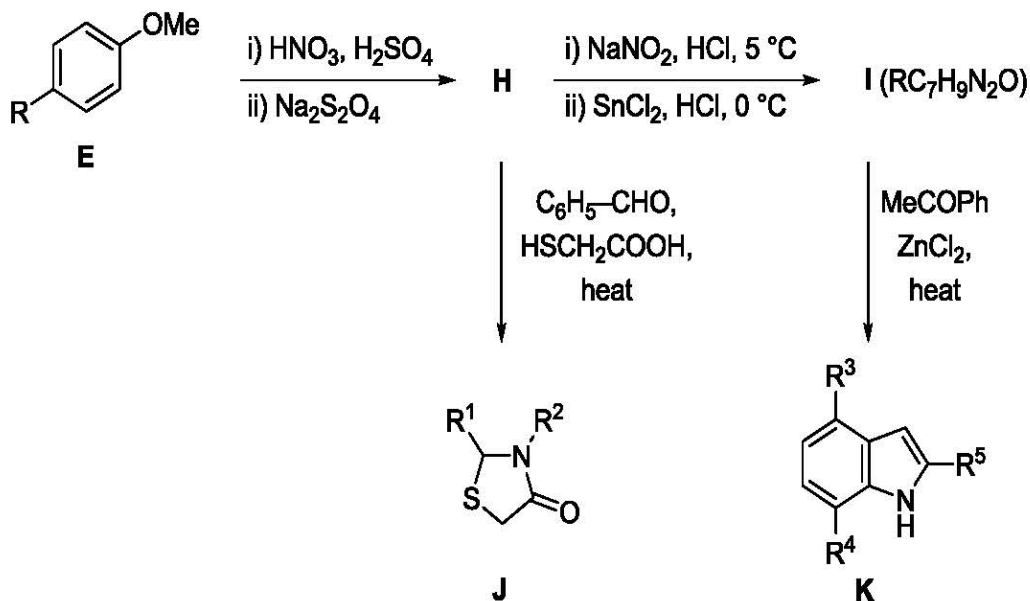
化合物 **E**、**F**、**G** 的甲基上的氫之化學位移分別如下：

	E	F	G
CH ₃ -O	3.8ppm	3.8ppm	3.8ppm
CH ₃ -C	2.3ppm	2.6ppm	2.6ppm

8c. 若 **E**、**F** 和 **G** 均不含有三環結構時，畫出化合物 **E**、**F** 和 **G** 的結構。

E	F	G

為了簡化複雜化合物的結構，本題之後的問題或反應式中，將會對組成及結構不會改變的基團以 **R** 來表示，所以化合物 **E** 的結構如下圖所示。化合物 **E** 進行硝化並用低亞硫酸鈉(Na₂S₂O₄, sodium dithionite) 還原後產生 **H**；將 **H**、亞硝酸鈉和鹽酸(**H**、NaNO₂, HCl) 在 0~5°C 條件下進行反應，接著，用氯化亞錫(SnCl₂)還原後，得到化合物 **I**(R - C₇H₉N₂O)。如果將 **H**、苯甲醛(benzaldehyde)、硫氫基乙酸(HSCH₂CO₂H)三者同時混合在一起進行一鍋化反應時，會產生化合物 **J**；如果將化合物 **I** 和甲基-苯基酮(MeCOPh, methyl phenylketone)在 ZnCl₂ 的催化下可生成化合物 **K**。



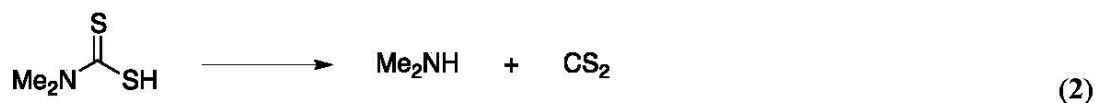
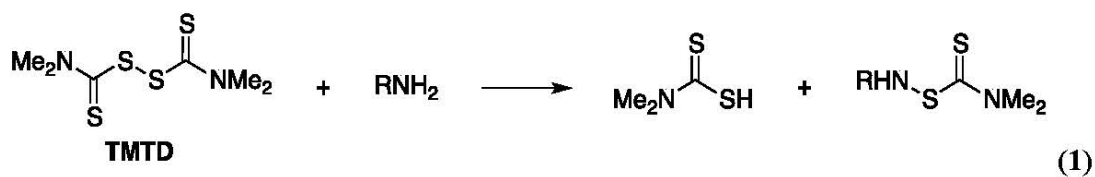
8d. 畫出化合物 H、I、J 和 K 的結構。

H	I
J	K

Theoretical Problem 9 7.5% of the total	Code:		Question	9a	9b	9c	9d	9e	9f	Total
	Examiner		Mark	8	4	6	4	2	9	33
			Grade							

問題九：雜環化合物的製備

在有機化學中，二硫化四甲基硫代尿素(Tetramethylthiurame disulfur，簡稱 **TMTD**)已逐漸成為用來合成許多含硫氮官能基與雜環化合物的試劑。**TMTD** 與一級胺的反應及其後續轉變為產物的過程如下圖所示：

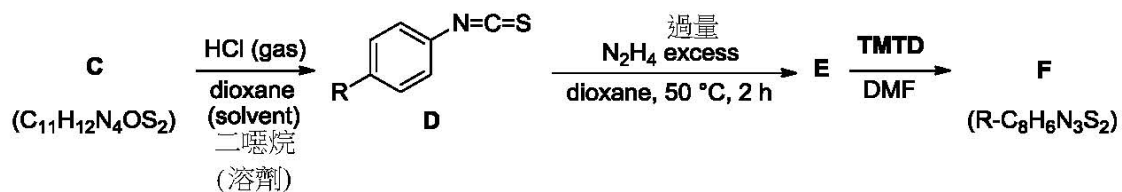


9a. 畫出 A、B、C 的結構式。

A	B	C
---	---	---

9b. 首先畫出 B' 的結構，之後畫出孤對電子，並用彎曲箭號代表電子的流動(acurly-arrow mechanism)來解釋如何生成產物 C。

化合物 C 可經由下列反應途徑轉換成 F：



[本題之後的問題或反應式中，對組成及結構不變的基團以 R 來表示。]

9c. 畫出 E、F 的結構。(為了簡化本題作答，從這裡以後，有關結構中 R 的部分不用詳細畫出，只要以 R 表示即可)

E	F
---	---

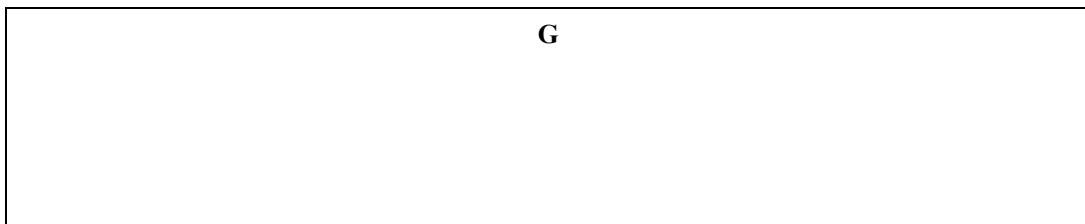
如果是把 **D** 緩緩地加入含過量 N_2H_4 的二噁烷(dioxane)溶液中時，則只會得到一種化合物 **E**；但如果是改變添加試劑的次序時，將 N_2H_4 加入含 **D** 的二噁烷溶液中時，則是得到以副產物 **D'** ($\text{R}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$) 為主的混合物。

9d. 畫出 **D'** 的結構。



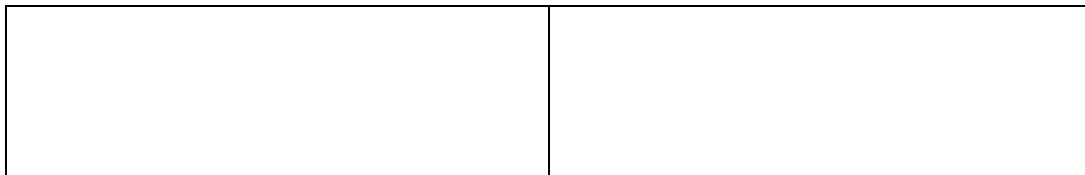
把 **D** 與 2-羥基乙胺($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, ethanolamine)在二噁烷溶液(dioxane)中微微加熱 2 小時後，會得到化合物 **G** ($\text{R} - \text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$)。

9e. 畫出 **G** 的結構。

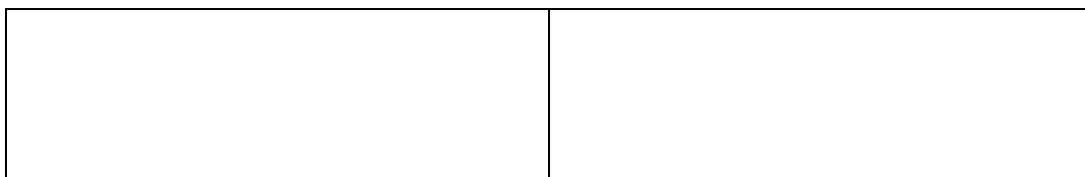


9f. 在以對-甲基苯磺酸(*p*-toluenesulfonic acid)為催化劑及加熱的條件下，理論上 **G** 會得到數種不同而且是含五員雜環(five-membered heterocyclic)的產物。

i) 畫出兩個具不同分子式的化合物的結構。



ii) 畫出兩個結構異構物(constitutional isomers)。



iii) 畫出兩個立體異構物(stereoisomers)。

--	--

Periodic Table of the Elements

	1																18	
1	1 H 1.008																2 He 4.003	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012	Transition Elements										5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31																
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (97.9)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209.0)	85 At (210.0)	86 Rn (222.0)
7	87 Fr (223.0)	88 Ra (226.0)	89 Ac (227.0)	104 Rf (261.1)	105 Db (262.1)	106 Sg (263.1)	107 Bh (262.1)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Fl (289)	115 Uup (288)	116 Lv (292)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)

6	Lanthanides	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (144.9)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.0			
7	Actinides	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237.1)	94 Pu (244.1)	95 Am (243.1)	96 Cm (247.1)	97 Bk (247.1)	98 Cf (251.1)	99 Es (252.1)	100 Fm (257.1)	101 Md (258.1)	102 No (259.1)	103 Lr (260.1)			

(理論試題完)