

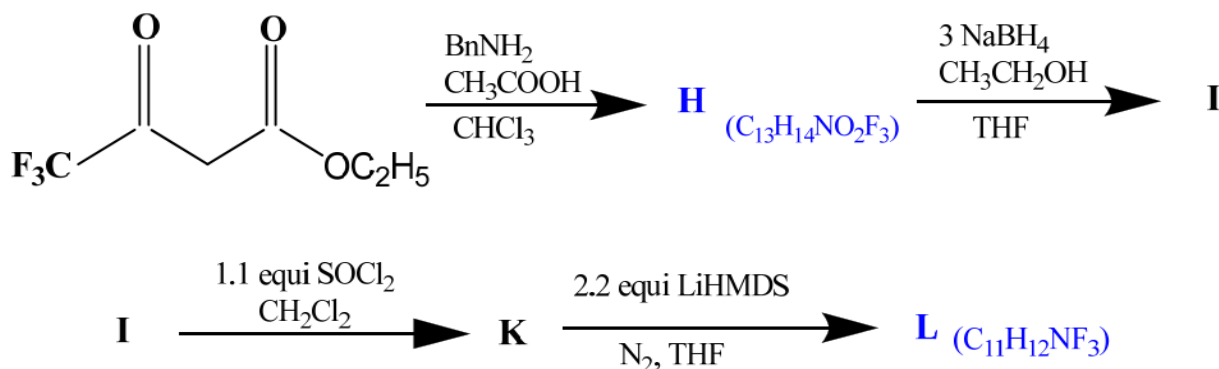


問題 18 小さな複素環

トリフルオロメチル基 (-CF₃) を持つ複素環式化合物 (ヘテロ環化合物とも) は、生理活性物質を生み出す応用研究において興味深い対象である。飽和した複素環、特に窒素を含むものに CF₃ 基を導入することは困難であるが、CF₃ 基を持った複素環は応用が期待できるため、そのような化合物の研究が多く化学者によってなされてきた。

トリフルオロアセトアルデヒド (A) をエタノールと反応させた後、トルエン中でベンジルアミンと共に加熱還流することで化合物 B (C₉H₈NF₃) が生成した。化合物 B とジアゾ酢酸エチルを、三フッ化ホウ素・エーテル錯体 (BF₃ · Et₂O) を触媒として加えたジエチルエーテル中、-78°C で 4 時間反応させると化合物 C (C₁₃H₁₄NO₂F₃) が得られた。C を THF 中 LiAlH₄ を用いて室温で 2 時間還元すると D が生じた。その後 D を、Pd(OH)₂ を触媒として水素雰囲気下 CH₂Cl₂ 中、室温で 60 時間反応させると、E (C₄H₆NOF₃) が生成した。E を、触媒として Et₃N と 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) を加えたジクロロエタン中で 2 当量の塩化トシル (TsCl) と室温で 2 時間、その後加熱還流で 3 時間反応させると、F が得られた。F は K₂CO₃ 存在下 DMF 中で 1.2 当量のフェノールと反応して G が生じた。

G の誘導体は次のような方法によって合成できる。



1. B から L への合成スキームを完成させよ。

2. B から C への反応機構を書け。

3. F から G への反応機構を書け。



46th International Chemistry Olympiad
Hanoi, Vietnam - 2014

Preparatory Problems

略語:

BnNH₂: ベンジルアミン, C₆H₅NH₂,

Bn: ベンジル基, C₆H₅CH₂-

THF: テトラヒドロフラン

LiHMDS: リチウムヘキサメチルジシラジド (Lithium HexaMethylDiSilazide)

Et: エチル基, C₂H₅-

Equi: 当量。加えた試薬の基質に対するモル比であり、必ずしも反応比ではない。