

超原子価ヨウ素とヨウ素を用いた分子内ヨードアミノ化によるメタルフリーな 5,6-ジヒドロジベンゾ[*c,e*]アゾシン誘導体の合成

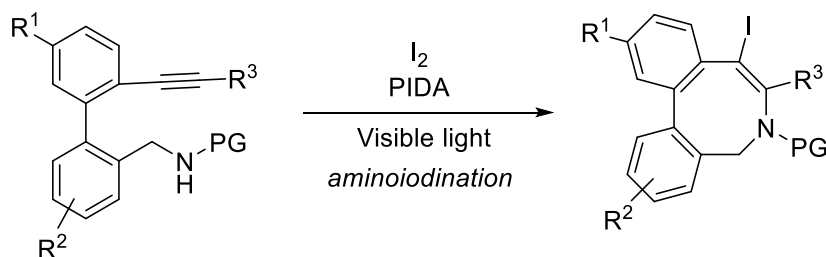
(早大先進理工¹・早大国際理工学センター²) ○多根真理菜¹・カニヴァ ステイヴィン キャロ²・柴田高範¹

Metal-Free Synthesis of 5,6-Dihydrodibenzo[*c,e*]azocine Derivatives by Intramolecular Iodoamination Using Hypervalent Iodine and Iodine (¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Global Center for Science and Engineering, Waseda University*) ○Marina Tane,¹ Kyalo Stephen Kanyiva,² Takanori Shibata¹

Regioselective aminohalogenation of unsaturated C-C bonds is a useful method that allows efficient synthesis of 1,2-bifunctionalized compounds. In addition, nitrogen-containing medium-sized heterocycles such as dibenzazocine are important intermediates in organic synthesis and have interesting biological activities. Therefore, the authors aimed at metal-free aminoiodination of alkynes for the synthesis of dihydrodibenzo[*c,e*]azocine derivatives under visible light irradiation using iodine and hypervalent iodine. As a result of optimization of reaction conditions, an intramolecular aminoiodination of alkynes was conducted in the presence of iodine and (diacetoxyiodo)benzene (PIDA) in DCE at 0 °C under visible light irradiation, and we succeeded in the synthesis of 8-iodo-5,6-dihydrodibenzo[*c,e*]azocine derivatives. Moreover, the reaction was confirmed to proceed via a radical mechanism by using radical scavengers such as TEMPO and BHT. Furthermore, the obtained dibenzazocine products were used in some synthetic applications such as Suzuki-Miyaura coupling and deiodination in good yields.

Keywords : Aminoiodination; Hypervalent Iodine; Medium-Ring Sized Compounds; Metal-Free Synthesis

不飽和 C-C 結合の位置選択的アミノハロゲン化は、1,2-二官能基化された化合物を効率的に合成することができる有用な方法である。また、ジベンザゾシンなどの含窒素中員環化合物は、有機合成において重要な中間体であり、興味深い生物活性をもっている。そこで我々は、ヨウ素と超原子価ヨウ素を用いた可視光照射下でのメタルフリーな分子内アミノヨウ素化によるジヒドロジベンゾ[*c,e*]アゾシン誘導体の合成を目指した。検討の結果、ヨウ素および(ジアセトキシヨード)ベンゼン (PIDA) 存在下で、可視光照射を行うことで、アルキンの分子内位置選択的アミノヨウ素化反応が進行し、様々なヨウ化ジヒドロジベンゾ[*c,e*]アゾシン誘導体の合成に成功した。また、ラジカル捕捉剤を使用した反応によって、ラジカル経由の反応機構であることを確かめた。さらに、本反応の生成物は、鈴木-宮浦カップリングおよび脱ヨウ素化などの合成変換が良好な収率で進行した。



- 1) G. Li, S. R. S. S. Kotti, C. Timmons, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2745-2758.