

1,3-ジヨード-5,5-ジメチルヒダントインを用いる電子豊富なフェノール基質のパラ位選択的なヨウ素化反応

(千葉大院理) ○Cao Weijie・荒井 孝義

para-selective iodination of electron rich phenols using 1,3-diiodo-5,5-dimethylhydantoin (DIH) (Graduate School of Science, Chiba University) ○Cao Weijie, Takayoshi Arai

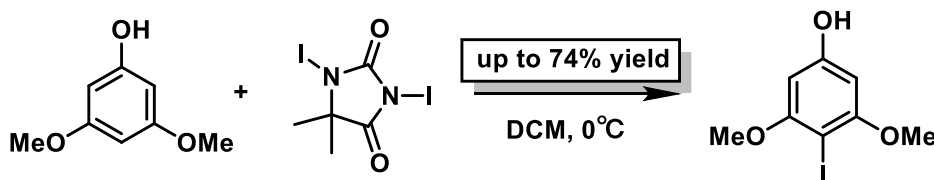
Regioselective halogenations of phenol substrates are important for promoting material science and total synthesis of natural products. For the substitution of iodine to electron-rich phenol substrates, molecular iodine was widely used. However, it is difficult to obtain high regioselectivity. For the example, the iodination of the representative electron-rich phenol, 3,5-dimethoxyphenol has been researched using *N*-iodosuccinimide (NIS) as the organic iodinating agent to get mainly *ortho*-iodophenols.¹⁾ Until now, efficient iodination at the *para*-position have not been deeply explored. We achieved a highly *para*-selective iodination of 3,5-dimethoxyphenol using 1,3-diiodo-5,5-dimethylhydantoin (DIH).

The reaction of 3,5-dimethoxyphenol with DIH in dichloromethane at 0°C gave *para*-iodophenol in good yield without need of catalyst. The concentration was further adjusted, and the yield was increased up to 74%.

Keywords : Iodination; Phenol; Regioselectivity

フェノール基質のハロゲン化はマテリアル開発や全合成研究において重要である。電子豊富なフェノール基質へのヨウ素の導入には、単体のヨウ素が広く用いられるが、高い位置選択性を得ることは困難である。例えば、電子豊富なフェノールとして代表的な 3,5-ジメトキシフェノールのヨウ素化では、有機ヨウ素化剤に *N*-ヨードスクシンイミド (NIS) を用いる反応が報告されているが、生成物が主にオルトヨード体であった¹⁾。一方、パラ位選択的なヨウ素化は未開拓な反応である。我々は、有機ヨウ素化剤の一種類の 1,3-ジヨード-5,5-ジメチルヒダントイン (DIH) を用いて、電子豊富なフェノール基質をパラ位選択的にヨウ素化できることを見出した。

実際に、フェノールと DIH の反応を、ジクロロメタン中、0°Cで行った場合、触媒を用いずにパラヨードフェノールが良好な収率で得られた。さらに、濃度を調節することにより、収率は最大 74%に向上した。



1) Ngo, Quoc Anh; Roussi, Fanny; Thoret, Sylviane; Gueritte, Françoise. *Chemical Biology & Drug Design* **2010**, 75, 284-294.