

Lewis 塩基触媒を用いる 1,2-ジヒドロナフタレン類のヨードクロロ化反応

(名大院工) ○永見 圭悟・大村 修平・石原 一彰

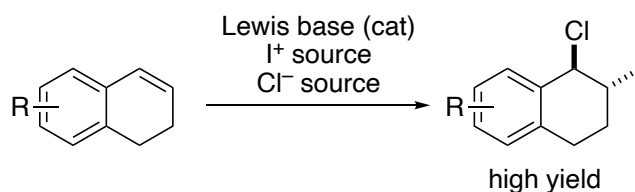
Lewis Base-catalyzed Iodochlorination of 1,2-Dihydronaphthalenes (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Keigo Nagami, Shuhei Ohmura, Kazuaki Ishihara

Dihalogenation of alkenes is one of the most straightforward methods toward the synthesis of 1,2-dihaloalkanes, which are potentially valuable building blocks for further transformations. Among them, iodochlorination using iodine monochloride has received attention since the introduced two halogens exhibit greatly different transformability. Considering such synthetic utility, iodochlorination is expected to be used as a key reaction for the total synthesis of structurally complex natural products.¹⁾ However, iodine monochloride is difficult to control reactivity due to its instability, and the development of more practical method of iodochlorination is desired.²⁾ Here, we report Lewis base-catalyzed iodochlorination of 1,2-dihydronaphthalenes. In the presence of catalytic amounts of Lewis base, iodochlorination of 1,2-dihydronaphthalenes smoothly proceeded with the use of electrophilic iodinating reagents and chloride sources, affording the desired products in high yield. In addition, we conducted several NMR experiments to clarify the active species.

Keywords : Iodochlorination; Lewis base catalyst; Electrophilic iodinating reagent; Alkene; 1,2-Dihaloalkane

アルケンのジハロゲン化反応は、様々な分子変換が可能な 1,2-ジハロアルカンを得るための最も効率的な手法の 1 つである。中でも、一塩化ヨウ素を用いるヨードクロロ化反応は、変換難易度の異なる 2 つのハロゲン原子を一挙に導入できる高い有用性から、天然物合成への応用が期待されている¹⁾。しかし、一塩化ヨウ素は不安定な化合物であることに加え、反応性の制御が難しいため、より実用性の高いヨードクロロ化反応の開発が望まれている²⁾。

今回、我々は、1,2-ジヒドロナフタレン類のヨードクロロ化反応に有効な Lewis 塩基触媒の開発を行った。触媒量の Lewis 塩基存在下、求電子的ヨウ素化剤と塩化物を組み合わせることで、1,2-ジヒドロナフタレン類から対応するヨードクロロ化体を高収率で得ることに成功した。さらに、反応活性種の解明に向けて、種々の NMR 実験を行った。



1) D. K. Bedke, G. M. Shibuya, A. Pereira, W. H. Gerwick, T. H. Haines, C. D. Vanderwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7570. 2) T. Horibe, Y. Tsuji, K. Ishihara, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6362.