新規臭素・ヨウ素錯体 DIBI の合成と反応性

(阪府大院理¹・東ソーファインケム²) ○西台 悠二¹、高宮 裕樹²、松原 浩¹ Preparation of a novel bromo-iodine complex DIBI and its application in organic synthesis (¹Graduate School of Science, Osaka Pref. Univ., ²Tosoh Finechem Corp.) ○Yuji Nishidai¹, Hiroki Takamiya², Hiroshi Matsubara¹

Organohalogen compounds are useful intermediates in organic synthesis. Reactivities among halogen atoms are well-known. Therefore, organic molecules containing two or more different halogen atoms are very useful since they can be introduced substituents sequentially. To prepare hetero-halogen compounds at one step, interhalogen compounds such as IBr and ICl, are generally used. However, these reagents are easy to decompose, causing undesirable side reactions. We previously reported preparation of a novel bromine complex, DITB as a stable molecular bromine alternative¹⁾. Modifying the synthetic method of DITB, we successfully obtained a novel bromo-iodine complex DIBI. Using DIBI, bromoiodination of alkenes or alkynes proceeded more smoothly than those using IBr. Iodoalkoxylation and iodolactonization also proceeded well with DIBI.

Keywords: Bromine, Iodine, Heterohalogen complex

異種ハロゲン化物はハロゲン原子の反応性の違いから、異なる官能基を逐次的、或いは一挙に導入することができる。そのため医薬品や機能性材料の中間原料として非常に有用であるが、これらを効率よく合成する試薬は極めて限られている。例えば、異種ハロゲン化物を調製する試薬として ICI (一塩化ョウ素) や IBr (一臭化ョウ素)が知られているが、これらは安定性や反応性に問題がある。我々は以前に分子状臭素 (Br_2) の代替試薬として DMI (1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン)、HBr、 Br_2 を含む 錯体 DITB の合成を行った 10。この方法を応用し、ョウ素と臭素を含む新規異種ハロゲン錯体 DIBI の合成に成功した。

DIBI を用いてアルケンやアルキンのブロモヨード化を行ったところ、他の IBr 源と比較して反応性が高く副反応もほとんど伴わないことが分かった。また、ヨードアルコキシ化やヨードラクトン化も良好な収率で進行した。

1) Nishio, Y.; Yubata, K.; Wakai, Y.; Notsu, K.; Yamamoto, K.; Fujiwara, H.; Matsubara, H. *Tetrahedron*, **2019**, *75*, 1398-1405.