

ヘテロハロゲン錯体によるイソキノリン骨格の構築

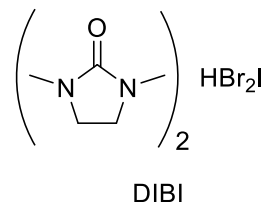
(阪公大院理) ○山本実奈・松原 浩

Preparation of isoquinoline framework using heterohalogen complexes (Osaka Metropolitan Univ)○Mina Yamamoto, Hiroshi Matsubara

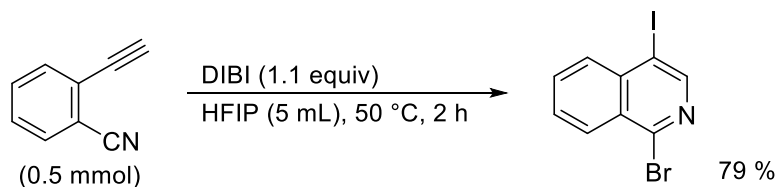
Halogen compounds bearing two or more different halogen atoms can introduce substituents sequentially or simultaneously because the reactivities of halides depend on the type of halogen atoms. IBr (Iodine monobromide) is generally used in preparation of bromine-iodine-containing compounds; however, IBr is difficult to handle because of its corrosivity and toxicity. Recently, we have reported the preparation of a novel heterohalogen complex DIBI (bis(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone) hydrodibromiodide) as an alternative of IBr. DIBI is stable in air, dissolved in various solvents, and easy to handle. We disclosed reactions involving DIBI, for example, bromiodination of alkenes, iodoalkoxylation of styrenes, and bromiodination associated with intramolecular cyclization of o-diethynylbenzenes. In this presentation, we report that 2-ethynylbenzonitriles are reacted with DIBI to furnish 1-bromo-4-iodoisoquinolines in acceptable yields.

Keywords : Bromiodination, Isoquinoline, Heterohalogen complexes, Bromine, Iodine

様々な反応に用いられるハロゲン化物の反応性はハロゲンの種類により異なる。そのため、分子中に2種類以上のハロゲンを含む異種ハロゲン化物は置換基の導入を段階的に行うことができる。臭素とヨウ素を含む異種ハロゲン化物の合成に用いられる試薬として、IBr（一臭化ヨウ素）が挙げられるが、IBrには腐食性や毒性があり取り扱いが難しい。我々はこれまでに、IBrの代替試薬として取り扱いが容易な臭素・ヨウ素錯体DIBIを開発した[1]。DIBIは空气中で安定な固体であり、様々な有機溶媒に対して高い溶解性を示すなど、容易に取り扱うことができる有用な試薬である。



今回、オルト位にシアノ基を有するフェニルアセチレンに対してDIBIを作用させたところ、環化を伴うプロモヨード化反応が進行し、ヘテロハロゲン置換されたイソキノリン誘導体を得られた。



- [1] Nishidai, Y.; Kawabata, T.; Yubata, K.; Ota, F.; Takamiya, H.; Fujiwara, H.; Matsubara, H. *Tetrahedron* **2022**, *119*, 132854.