

MANAC LETTER

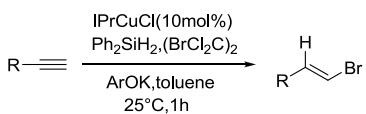
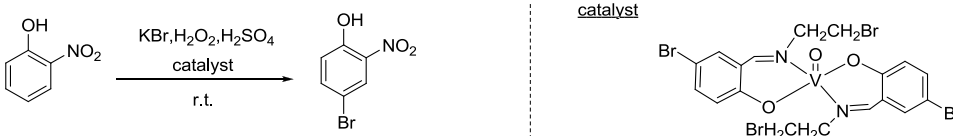
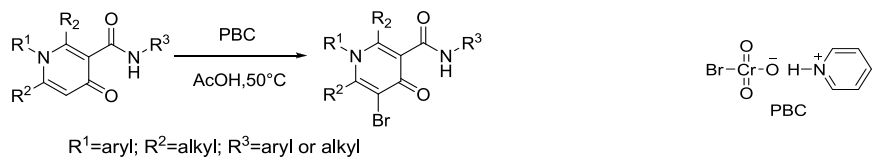
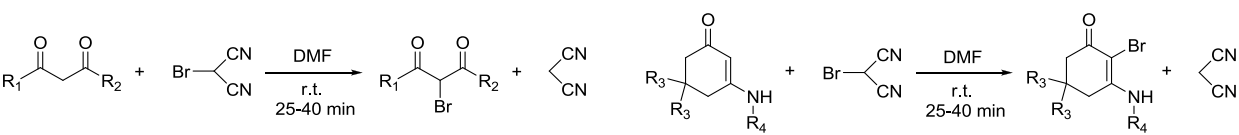
Vol.1

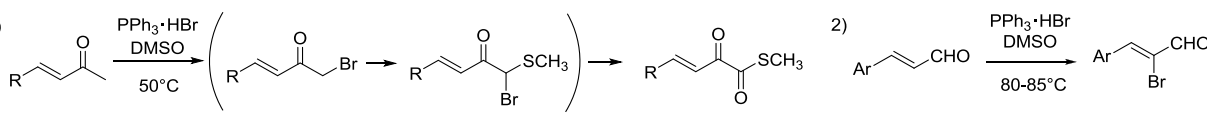
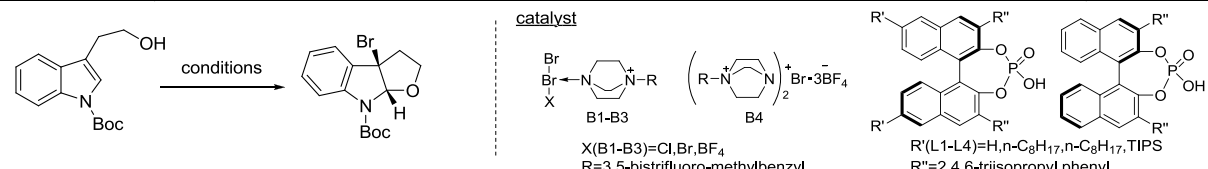
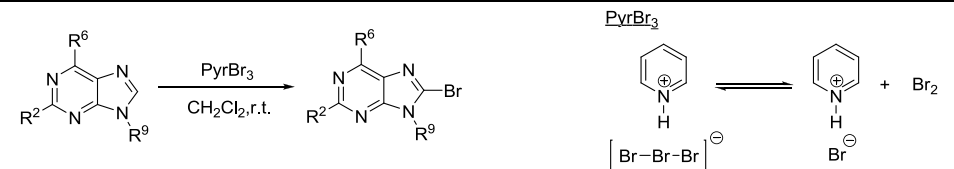
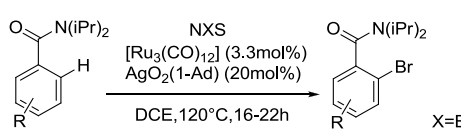
臭素化及びヨウ素化 最近の報告例

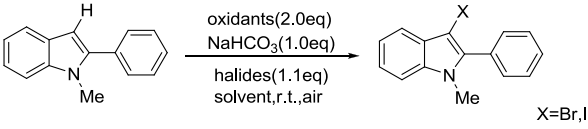
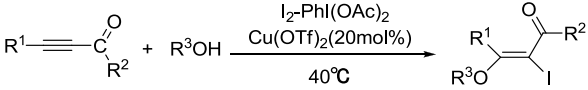
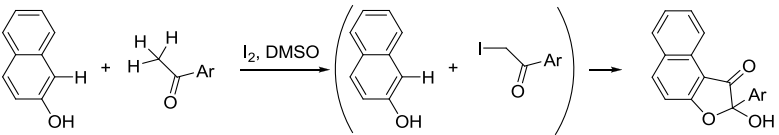
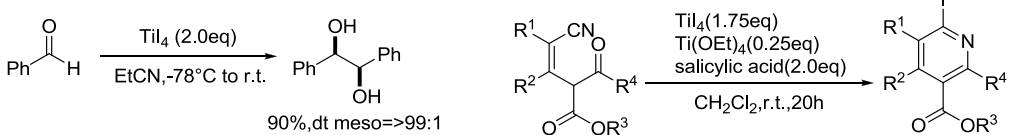
2014年12月5日 作成



マナック株式会社
<http://www.manac-inc.co.jp/>

Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Journal of the American Chemical Society; 136(24), 2014, 8799–8803	臭素化
Article Title	Catalytic Anti-Markovnikov Hydrobromination of Alkynes	
Author	Uehling, Mycah R.; Rucker, Richard P.; Lalic, Gojko	
		
<p>触媒的、anti-マルコフニコフ型HBr付加反応。触媒的な方法としては最初の例。この反応で、末端E-アルケニルブロマイドを高収率、高い位置・ジアステレオ選択性で得ることができる。アリル基やアルキル基いずれの置換基についても適用可能。幅広い官能基についても対応可能。反応機構は、アルキンの銅-水素化、続く銅-アルケニル中間体の臭素化のルートであると提案している。この研究において、2-tert-ブチルフェノキシカリウムが温和な触媒再活性化剤として働き、臭素化剤としての(BrCl₂C)₂のユニークな効果を示している。23件の反応例あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Polyhedron; 68, 2014, 144–150	臭素化
Article Title	A new oxidovanadium(IV) complex containing an O, N-bidentate Schiff base ligand: Synthesis, characterization, crystal structure determination, thermal study and catalytic activity for an oxidative bromination reaction	
Author	Grivani, Gholamhossein; Tahmasebi, Vida; Khalaji, Aliakbar Dehno	
		
<p>O,N-二配座の Schiff ベース配位子と酸化バナジウム(IV)の錯体を合成。それをフェノール類やベンズアルデヒド類の酸化的臭素化の触媒として用いることで、位置選択的に、さらにモノ臭素化体を選択的に得ることができる。触媒である錯体の結晶構造解析や熱安定性についても詳細に記述している。10件の反応例あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Synthetic Communications; 44(5), 2014, 674–681	臭素化
Article Title	Oxidative Nuclear Bromination of Substituted 4-Pyridones Using Pyridinium Bromochromate	
Author	Zhang, Zhiguo; Qian, Jingjing; Tian, Qing; Liu, Tongxin; Liu, Qingfeng; Zhang, Guisheng	
		
<p>PBCは、フェノール類のo-位選択的に臭素化反応させることができる臭素化剤である。また、1,3-ジケトンやβ-ケトエステルに対して、塩基やLewis酸、触媒を必要とせず、高選択的な臭素化を達成可能。他に、γ-PBCは、4-置換芳香族化合物をp-位選択的に一臭素化反応させることができる。</p> <p>PBCを用いた4-ピリドン化合物類に対する選択的な臭素化反応に関する報告。4-ピリドン臭素化物は、抗マラリア活性や抗炎症活性などを示す医薬における重要中間体の位置づけである。電子供与基及び電子求引性基の置換基を有した場合の16件の反応例あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	RSC Advances; 4(20), 2014, 10180–10187	臭素化
Article Title	Monobromomalononitrile: an efficient regioselective mono brominating agent towards active methylene compounds and enamines under mild conditions	
Author	Pathak, Sudipta; Kundu, Ashis; Pramanik, Animesh	
		
<p>モノブロモマロノニトリル (MBM) を臭素化剤として用いることで、アセチルアセトン類の活性メチレン部位やエナミン類を室温付近、短時間で選択的にモノ臭素化することを可能とした。NBSでは芳香環などの他の官能基が存在すると副反応が進行するが、MBMではその他の臭素化反応は進行しない。24件の反応例あり。</p>		

Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Chemistry – A European Journal; 20(3), 662–667	臭素化
Article Title	PPh ₃ ·HBr–DMSO Mediated Expedient Synthesis of γ -Substituted β ,γ -Unsaturated α -Ketomethylthioesters and α -Bromo Enals: Application to the Synthesis of 2-Methylsulfanyl-3(2 H)-Furanones	
Author	Mal, Kanchan; Sharma, Abhinandan; Maulik, Prakas R.; Das, Indrajit	
 <p> PPh₃·HBr–DMSOの反応系を用いた、1)α ,β -不飽和ケトンよりβ ,γ -不飽和-α -ケトメチルチオエステルを作る合成法と、2)β -置換エナールよりZ-α -プロモエナールを作る合成法。1)の合成で得られたβ ,γ -不飽和-α -ケトメチルチオエステルは、さらにAuCl₃触媒を用いて2-メチルスルファニル-3(2H)-フランンへ誘導することができる。1)26件、2)7件の反応例あり。 </p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Organic Letters; 16(7), 2014, 1908–1911	臭素化
Article Title	Highly Asymmetric Bromocyclization of Tryptophol: Unexpected Accelerating Effect of DABCO-Derived Bromine Complex	
Author	Liu, Huan; Jiang, Guangde; Pan, Xixian; Wan, Xiaolong; Lai, Yisheng; Ma, Dawei; Xie, Weiqing	
 <p> 臭素化剤としてDABCO-誘導体B4を、不斉アニオン層間移動触媒としてL1を用いることで、エナンチオ選択的に目的物の3-ブロモフロインドリンを得ることができる。さらに触媒量のDABCO-誘導体B1～B3のいずれかを反応系に添加することで、選択的に且つ反応速度を速めて反応を進行させることができる。98%ee、収率97%。上記基質以外にも芳香環にメチル基、メトキシ基、もしくはハロゲンが置換された基質や、異なる窒素保護基を持った基質にも適用可。18件の反応例あり。 </p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Tetrahedron Letters; 55(18), 2014, 2929–2931	臭素化
Article Title	8-Bromination of 2,6,9-trisubstituted purines with pyridinium tribromide	
Author	Bliman, David; Pettersson, Mariell; Bood, Mattias; Groetli, Morten	
 <p> 2,6,9-位を-NH2, -N(Me)2, -Cl, -Bn等で置換したプリン骨格の、8位の臭素化について、Pyridinium tribromide(PyrBr₃)を臭素化剤として用いて反応を行っている。臭素やNBSと比較して、良好に反応が進行する。22件の反応例あり。 </p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Chemical Communications; 50(9), 2014, 1083–1085	臭素化 ヨウ素化
Article Title	Ruthenium-catalyzed ortho-C–H halogenations of benzamides	
Author	Wang, Lianhui; Ackermann, Lutz	
 <p> [Ru₃(CO)₁₂]とAgO₂C(1-Ad)を組み合わせることで、ルテニウム触媒にてC-H活性化によるハロゲン化に成功した。この方法を用いると中程度の収率にてベンズアミド類をo-位選択的にハロゲン化することができる。官能基許容性も高く、電子供与性、電子求引性の官能基が存在しても反応が進行した。臭素化11件、ヨウ素化14件の反応例あり。 </p>		

Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Tetrahedron Letters; 55(14), 2014, 2243-2245	臭素化 ヨウ素化
Article Title	The direct C-H halogenations of indoles	
Author	Shi, Leilei; Zhang, Dongmei; Lin, Riyuan; Zhang, Chun; Li, Xun; Jiao, Ning	
 <p>遷移金属を使用しないC-Hハロゲン化による3-ハロインドールの合成。ハロゲンソースとしてTBABやKIを用い、主にセレクトフルオールといった酸化剤を用いることで、位置選択的に目的を達成している。18件の反応例あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Tetrahedron Letters; 55(5), 2014, 1065-1067	ヨウ素化
Article Title	Regio- and stereoselective synthesis of highly functionalized vinyl ethers via coiodination of acetylenic ketones	
Author	Xie, Meihua; Zhang, Jitan; Ning, Peng; Zhang, Zhannan; Liu, Xing; Wang, Linbo	
 <p>アセチレンケトン为原料に、位置および立体選択的に官能基化されたビニルエーテル(ビニルハライド)を得る方法を開発した。アセチレンケトンに対してアルコールを溶媒に等量のヨウ素とジアセトキシヨードベンゼン存在下、20mol%のCu(OTf)₂を用いて反応させることで、20~88%の収率で目的のビニルエーテルを得ることができた。16件の条件検討結果と17件の反応例あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Organic Letters; 16(6), 2014, 1732-1735	ヨウ素化
Article Title	I ₂ -Promoted Selective Oxidative Cross-Coupling/Annulation of 2-Naphthols with Methyl Ketones: A Strategy To Build Naphtho[2,1-b]furan-1(2H)-ones with a Quaternary Center	
Author	Gao, Qinghe; Wu, Xia; Liu, Shan; Wu, Anxin	
 <p>ヨウ素、DMSOを用いた、2-ナフトールとアセトフェンの酸化的カップリングを利用したフラノン骨格の合成。アセトフェンのメチル基のヨウ素化、DMSOによるKornblum酸化、2-ナフトールとのカップリング、環化を経てフラノンを形成していると予想される。ヨウ素は当量以上必要(1.6 eq.)。アセトフェン誘導体と2-ナフトールの反応例14件、アセトフェンと2-ナフトール誘導体の反応例12件あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Tetrahedron Letters; 55(17), 2014, 2781-2788	ヨウ素化
Article Title	Chemoselective reductions and iodinations using titanium tetraiodide	
Author	Hachiya, Iwao; Shimizu, Makoto	
 <p>四ヨウ化チタン(IV)のヨードアニオン及び弱いLewis酸性性を利用した、還元型反応及びヨウ素化についての報告。還元型反応としては、ピナコールカップリング反応、ヨウ素化反応としては、環化-ヨウ素化を伴う反応の記載があり、その他にも種々の反応(アルドール反応、エポキシ基・シクロプロパン環の開環反応など)について記載されている。9種の反応手法に対して、数例の化合物を挙げて、置換基効果及び反応機構に関する考察がされている。反応例多数。</p>		