

# MANAC LETTER

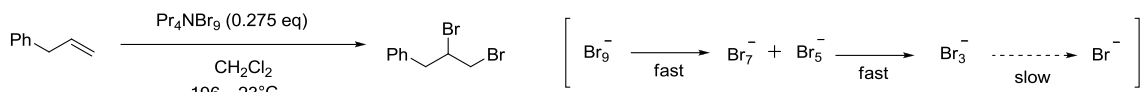
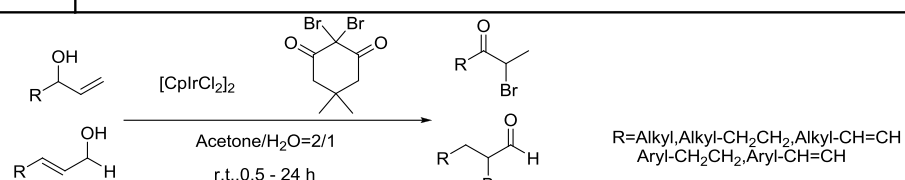
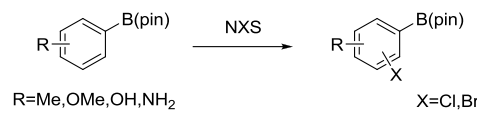
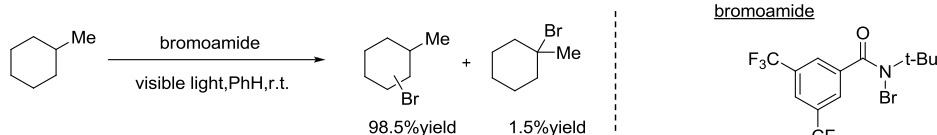
## Vol.2

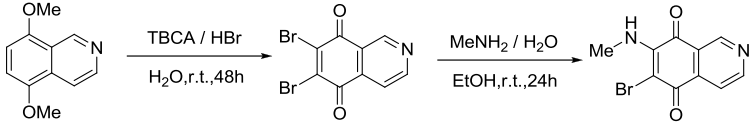
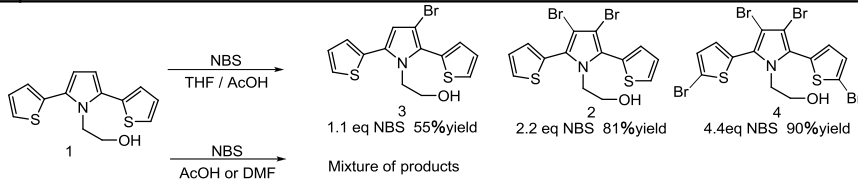
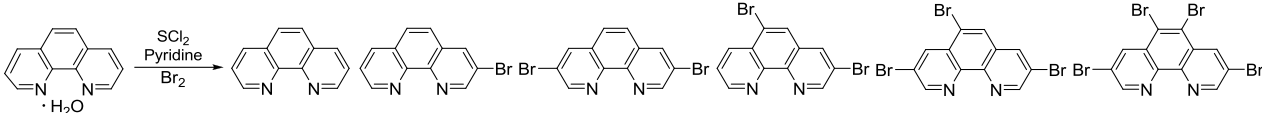
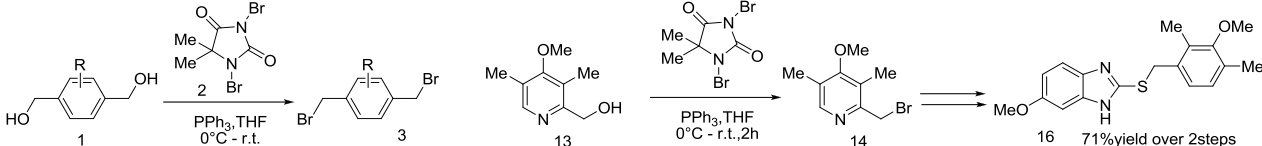
臭素化及びヨウ素化 最近の報告例

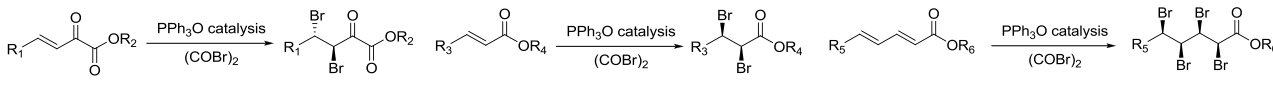
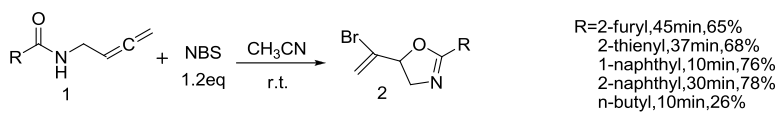
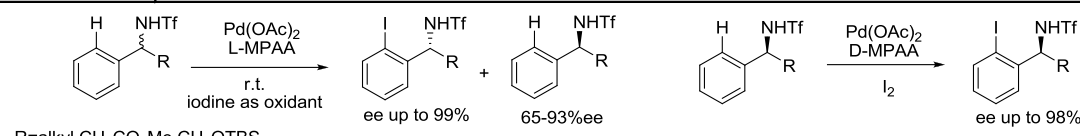
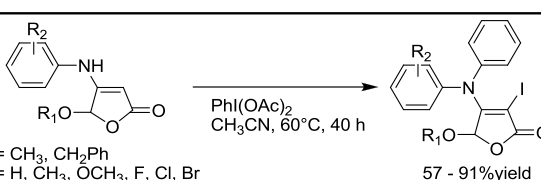
2015年7月1日 作成



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

Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Synthesis; 46(6), 2014, 740-747	臭素化
Article Title	Brominations with Pr <sub>4</sub> NBr <sub>9</sub> as a solid reagent with high reactivity and selectivity	
Author	Beck, Thorsten M.; Haller, Heike; Streuff, Jan; Riedel, Sebastian	
 <p>Pr<sub>4</sub>NBr<sub>9</sub>臭素化剤の有用性を報告。Pr<sub>4</sub>NBr<sub>9</sub>の反応性に関して、Bu<sub>4</sub>NBr<sub>3</sub>やBr<sub>2</sub>と比較した場合の反応(立体)選択性について記載されている。また、Pr<sub>4</sub>NBr<sub>9</sub>の有効臭素量の検証を含め、反応速度論、ラマン分光法による観点からの解析を基にした検証も成されている。12件の反応例あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Chemistry – A European Journal; 20(34), 2014, 10703-10709	臭素化
Article Title	Iridium-Catalyzed Isomerization/Bromination of Allylic Alcohols: Synthesis of α -Bromocarbonyl Compounds	
Author	Gomez, Antonio Bermejo; Erbing, Elis; Batuecas, Maria; Vazquez-Romero, Ana; Martin-Matute, Belen	
 <p>アリルアルコール誘導体のIr触媒下、臭素化剤を用いたの異性化/臭素化(1,3-水素移動/求電子的臭素化)に関する文献。反応では非対称型α -プロモケトンやα -プロモアルデヒドを高選択的かつ良好な収率で得ている。Acetone/H<sub>2</sub>O溶媒中、臭素化剤として2,2-Dibromodimedoneを用いた時、最も良い選択性と変換率を達成している。飽和、不飽和アリルアルコールなど18基質の反応例あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Tetrahedron Letters; 50(30), 2014, 4245-4247	臭素化
Article Title	Metal-free halogenation of arylboronate with N-halosuccinimide	
Author	Kamei, Toshiyuki; Ishibashi, Aoi; Shimada, Toyoshi	
 <p>アリーールピナコールボロン酸の臭素化及び塩素化に関する報告。ここでは、金属試薬を加えることなく臭素化およびヨウ素化を達成している。本反応はDMFまたはアセトニトリル溶媒中、電子豊富なアリーールボロン酸またはヘテロアリーールボロン酸と効率的に反応し、モノ、ジ、トリハロゲン化アリーールピナコールボロン酸が得られる。臭素化11例、塩素化7例あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Journal of the American Chemical Society; 136(41), 2014, 14389-14392	臭素化
Article Title	Site-Selective Aliphatic C-H Bromination Using N-Bromoamides and Visible Light	
Author	Schmidt, Valerie A.; Quinn, Ryan K.; Brusoe, Andrew T.; Alexanian, Erik J.	
 <p>可視光下、N-ブromoアミドを用いた選択的脂肪族C-H結合の臭素化に関する報告。一般的なフリーラジカルによる脂肪族の臭素化は、3級選択的に進行するが、本報告では2級選択的に臭素化が進行する。選択性は、立体的に嵩高いアミジラジカルを発生させることで発現すると考えている。反応例は最適化を含め31例あり。</p>		

Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Current Green Chemistry; 1(2), 2014, 94–107	臭素化
Article Title	Tribromoisocyanuric Acid: A Green and Versatile Reagent	
Author	de Almeida, Leonardo S.; Esteves, Pierre M.; de Mattos, Marcio C. S.	
 <p>トリブロモイソシアヌル酸(TBCA)の合成方法及び使用例を中心に記載されている。製薬分野(生理活性物質合成)において、強酸化剤の添加をせざるも反応可能である点でクリーンな臭素化試薬として取り挙げている。使用例として、アルケン、アレーン、ジカルボニル、ベンジル位の臭素化に関して記載あり。収率記載の反応例は、30例程度あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	RSC Advances; 4(33), 2014, 17022–17027	臭素化
Article Title	Selective bromination of 2,5-bis(2-thienyl)pyrroles and solid-state polymerization through the $\beta$ -carbon of pyrrole	
Author	Pati, Palas Baran; Zade, Sanjio S.	
 <p>2,5-ビス(2-チエニル)ピロールのNBSでの臭素化に関する文献。THF/AcOH中においては、NBSの添加量を変えることで、それぞれの生成物(2)(3)(4)が選択的に得られている。生成物の選択性について、DFT計算と実験結果を基に考察している。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Australian Journal of Chemistry; 67(6), 2014, 915–921	臭素化
Article Title	Novel and Simple Synthesis of Brominated 1,10-Phenanthrolines	
Author	Vyprachticky, Drahomir; Kankova, Dana; Pokorna, Veronika; Kmínek, Ivan; Dzhabarov, Vagif; Cimrova, Vera	
 <p>1,10-フェナントロリンの臭素化は通常3位(8位)のモノブロモ化(ジブロモ化)までが強烈な条件でのみ進行するが、本報告中ではルイス酸として二塩化硫黄または二塩化二硫黄とピリジンを用いて反応性を上げることで、トリブロモ体、テトラブロモ体まで臭素化することに成功している。二塩化硫黄はルイス酸として働き、フェナントロリンの窒素原子に硫黄原子が配位して反応性が向上する。実施例は1,10-フェナントロリンのみである。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Tetrahedron Letters; 55(35), 2014, 4905–4908	臭素化
Article Title	A green bromination method for the synthesis of benzylic dibromides	
Author	Radaram, Bhasker; Levine, Mindy	
 <p>THF中、トリフェニルホスフィン存在下、DBDMHを臭素化剤として用いることで、温和な条件でベンジリアルコールからベンジルブロマイドを合成する方法を開発した。この反応系においてDBDMHはNBSや酢酸溶解臭素を用いるよりも安定に取り扱うことができるほか、臭素源として四臭化炭素を用いた時と同等かそれ以上の収率で目的物を得ることができた。塩素系溶媒を用いる必要もないことから、環境にもやさしい処方となっている。15件の条件検討と16例の合成例(収率~69%)のほか、この反応を利用したオメブラゾールの合成中間体の合成例が記載されている。</p>		

Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom); 50(58), 2014, 7817-7820	臭素化
Article Title	Triphenylphosphine oxide-catalyzed stereoselective poly- and dibromination of unsaturated compounds	
Author	Yu, Tian-Yang; Wang, Yao; Hu, Xiu-Qin; Xu, Peng-Fei	
 <p>PPh<sub>3</sub>Oとハロゲン化オキサリルから調整されるハロゲンホスホニウム塩を用いて、α,β-不飽和エステル、β,γ-不飽和ケトエステル、その他不飽和化合物に対して、高収率かつ立体選択的なジブロモ化反応に関して達成された旨の内容が記載されている。また、基質例は5件。反応時間、単離収率、立体選択性の項目の記載あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Advanced Synthesis & Catalysis; 356(2-3), 2014, 485-492	臭素化 ヨウ素化
Article Title	Studies on electrophilic cyclization of N-(buta-2,3-dienyl)amides with N-bromosuccinimide and its applications	
Author	Wang, Nan; Chen, Bo; Ma, Shengming	
 <p>R=2-furyl,45min,65% 2-thienyl,37min,68% 1-naphthyl,10min,76% 2-naphthyl,30min,78% n-butyl,10min,26%</p> <p>N-(Buta-2,3-dienyl)amidesとヨウ素、あるいはNISやNBSといったハロゲン化剤を反応させることで、ハロビニルオキサゾリン類を効率的に合成する方法を開発した。溶媒としてアセトニトリル、ハロゲン化剤としてNBSを用いることで温和な条件下、短時間で中～高収率で目的物を得ることに成功した。得られたハロビニルオキサゾリン類を脱ハロゲン化することでエチルオキサゾリン類への誘導が可能であること、インドールとC-Nカップリングすることでカップリング反応に応用できることを例示した。12例の溶媒検討と、23件の実施例あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Science (Washington, DC, United States) ; 346(6208), 2014, 451-455	ヨウ素化
Article Title	Room-temperature enantioselective C-H iodination via kinetic resolution	
Author	Chu, Ling; Xiao, Kai-Jiong; Yu, Jin-Quan	
 <p>R=alkyl,CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me,CH<sub>2</sub>OTBS</p> <p>ee up to 99%      65-93%ee      ee up to 98%</p> <p>パラジウム触媒とキラル触媒を用いるエナンチオ選択的C-H活性化によるヨウ素化反応を利用したベンジルアミン類の光学分割。室温下でのヨウ素によるヨウ素化で、キラル触媒としてmono-protected amino acid(MPAA)を用い、L-MPAAでヨウ素化されたS体を得た後にD-MPAAでヨウ素化されたR体をえている。選択性(s, 光学異性体における反応速度比)の最高値244。基質(ベンジルアミン, β-アミノ酸, アミノアルコール)を代えた反応例25件。ヨウ素化されたキラルベンジルアミンは、還元体, D体, C-Cカップリング体, シアノ体, アルコキシ体, グリニャール付加体への誘導例あり。</p>		
Journal Name; (Vol.,Issue,Year,page)	Synthetic Communications; 44(13), 2014, 1944-1956	ヨウ素化
Article Title	Synthesis of 4-Diarylamino-3-iodo-2(5H)-furanones via the Simultaneous α-Iodination and Nβ-Arylation by an Efficient Difunctionalizable Transfer Reagent PhI(OAc) <sub>2</sub>	
Author	Xue, Fuling; Peng, Pai; Shi, Jie; Zhong, Mingli; Wang, Zhaoyang	
 <p>R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Ph R<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, F, Cl, Br</p> <p>57 - 91%yield</p> <p>ジアセトキシオードベンゼン[PhI(OAc)<sub>2</sub>]を用いてβ-アミノ-2(5H)-フランオン類に対し金属触媒なしでヨウ素化-アリル化を達成。基質の適用範囲について上記反応式でβ-アミノ-2(5H)-フランオン類の置換基が電子求引性、電子供与性のいずれであっても反応には大きく影響せず、多くの例で収率73%以上で目的物を得ている。19件の合成例あり。</p>		