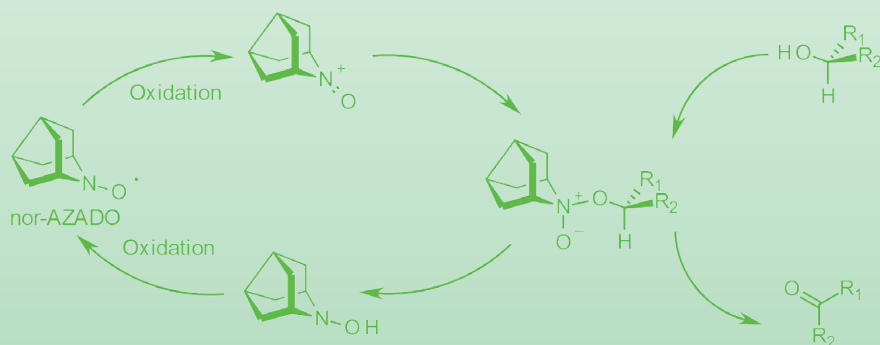
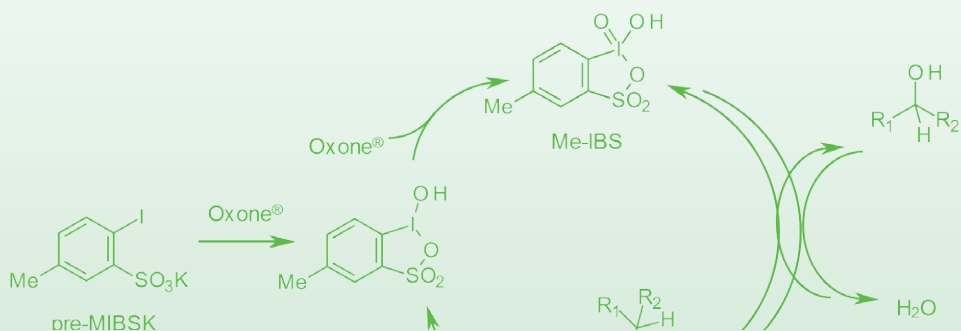


有機合成用

酸化剤

第3版



目次

アルコールの酸化

- ニトロキシラジカル酸化..... p.4
- ルテニウム酸酸化..... p.8
- 超原子価ヨウ素酸化..... p.9
- DMSO/DMS酸化 p.11
- クロム酸酸化..... p.15
- 金属アルコキシドによる酸化..... p.18
- マンガン酸酸化..... p.19
- モリブデン酸酸化..... p.21

ジオール・エポキシド・ラクトン化

- ジヒドロキシル化反応..... p.23
- エポキシド, ラクトン化反応 p.25
- エポキシ化反応..... p.29

その他

- アリル位のヒドロキシル化..... p.32
- アルケンのカルボニル化..... p.33
- ブロモヒドリン, エポキシド化 p.34
- *N*-オキシド化 p.35
- C-Si結合のC-OH化反応 p.36
- アミン酸化..... p.37

略語一覧

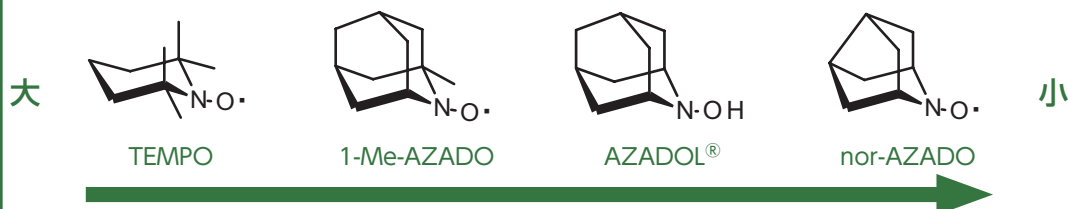
| | |
|---------------|---|
| acac | acetylacetone |
| DCAA | dichloroacetic acid |
| DCC | dicyclohexyl carbodiimide |
| DET | diethyltartrate |
| DHQ | dihydro guinne |
| DIPEA | diisopropylethylamine |
| DMAP | <i>N,N</i> -dimethyl-4-aminopyridine |
| DME | dimethoxyethane |
| DMP | Dess-Martin Periodinane |
| DMSO | dimethylsulfoxide |
| EDCI | 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (WSC) |
| EDTA | ethylenediaminetetraacetic acid |
| KHMDS | potassium bis(trimethyl silyl)amide |
| <i>m</i> CPBA | <i>m</i> -chloroperoxybenzoic acid |
| MOM | methoxymethyl |
| NBS | <i>N</i> -bromosuccinimide |
| NCS | <i>N</i> -chlorosuccinimide |
| NMO | <i>N</i> -methylmorpholine- <i>N</i> -oxide |
| PCC | pyridinium chlorochromate |
| PDC | pyridinium dichromate |
| PIFA | phenyl iodonium bis(trifluoroacetate) |
| PMB | <i>p</i> -methoxybenzyl |
| PMP | <i>p</i> -methoxyphenyl |
| TBDPS | ^t butyldiphenylsilyl |
| TBHP | ^t butyl hydroperoxide |
| TBS | ^t butyldimethylsilyl |
| TFAA | trifluoroacetic acid anhydride |
| THF | tetrahydrofuran |
| TIPS | triisopropylsilyl |
| TMSCN | trimethylsilyl cyanide |
| TPAP | tetrapropylammonium perruthenate |
| UHP | urea-hydrogen peroxide |

ニトロキシラジカル酸化

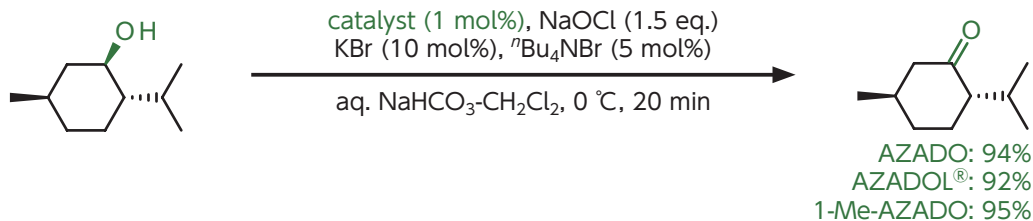
TEMPO / AZADOシリーズ

- 超高活性のアルコール酸化触媒 (TEMPOの20倍以上の活性) [a],[b],[c]
- 禁水・低温など厳密な条件設定が不要
- 立体的に混み合った第2級アルコールも酸化可能
- 最も活性の高いnor-AZADOは空気酸化反応も可能

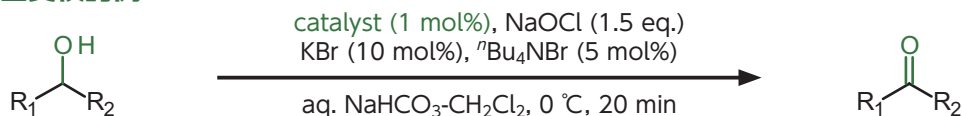
反応点近傍の立体障害

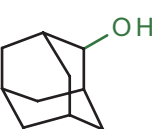
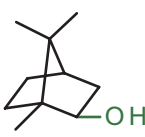
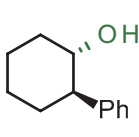
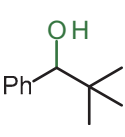
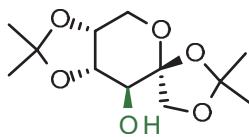


触媒別活性検討例



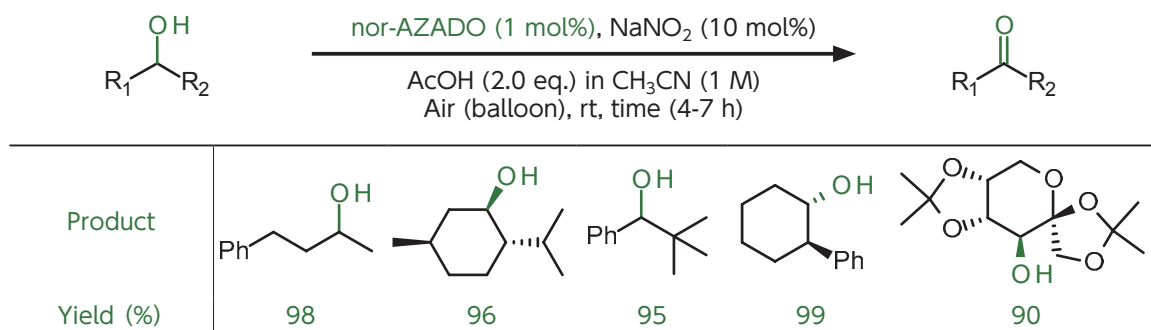
モデル基質検討例^[d]



| Catalyst \ Product | Yield (%) | | | | |
|--------------------|---|---|---|---|--|
| |  |  |  |  |  |
| TEMPO | 83 | 0 | 16 | 13 | 8 |
| AZADO* | 98 | 93 | 99 | 91 | 97 |
| 1-Me-AZADO | 94 | 94 | 99 | 95 | 99 |

※AZADOL®が同等品

nor-AZADOの空気酸化反応検討例^[e]



反応

alcohol (S.M.), nor-AZADO
AcOH, NaNO₂, CH₃CN

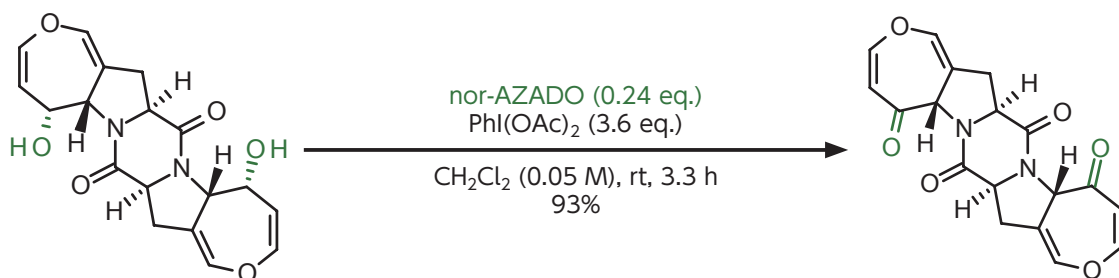
Air, rt, 4-7 h

精製

sat. Na₂CO₃
CH₂Cl₂ extraction
Na₂SO₄
dry
column

Yield: 90 - 99%

nor-AZADO 天然物合成への応用例^[f]



〈参考文献〉

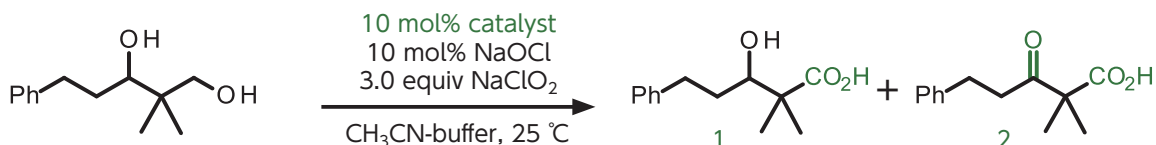
- [a] Iwabuchi, Y. : *Chem. Pharm. Bull.*, **61**, 1197 (2013).
 [b] 岩渕好治 : *Wako Organic Square*, **29**, 2 (2009).
 [c] 岩渕好治 : *Wako Organic Square*, **45**, 2 (2013).
 [d] Shibuya, M., Sasano, Y., Tomizawa, M., Hamada, T., Kozawa, M., Nagahama, N. and Iwabuchi, Y. : *Synthesis*, 3418 (2011).
 [e] Hayashi, M., Sasano, Y., Nagasawa, S., Shibuya, M. and Iwabuchi, Y. : *Chem. Pharm. Bull.*, **59**, 1570 (2011).
 [f] Fujiwara, H., Kurogi, T., Okaya, S., Okano, K. and Tokuyama, H. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 13062 (2012).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|------------------------------------|--------|-----------|
| 209-19501 | TEMPO ^{Ref} 危 | 5 g | 6,700 |
| 207-19502 | | 25 g | 20,000 |
| 205-19503 | | 100 g | 65,000 |
| 087-09991 | 4-OH-TEMPO | 5 g | 8,000 |
| 085-09992 | | 25 g | 20,000 |
| 132-15261 | 1-Me-AZADO ^{Ref} | 100 mg | 8,500 |
| 138-15263 | | 500 mg | 29,000 |
| 010-24921 | AZADOL [®] ^{Ref} | 100 mg | 4,600 |
| 016-24923 | | 1 g | 14,000 |
| 014-24924 | | 5 g | 48,000 |
| 012-24981 | nor-AZADO ^{Ref} | 100 mg | 10,000 |
| 016-24984 | | 1 g | 16,000 |
| 012-24986 | | 5 g | 65,000 |

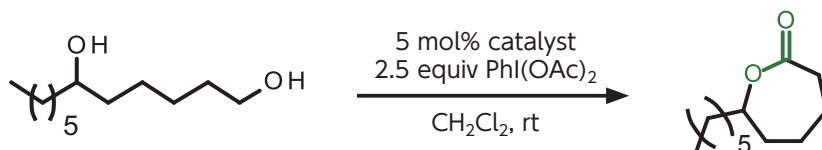
AZADOL[®]は日産化学工業株式会社の登録商標です。

DMN-AZADO

- TEMPOよりも高活性
- 第一級アルコールを選択的に酸化

DMN-AZADOの選択的酸化反応^{[a],[b]}

| Catalyst | Time (h) | Yield (%) | | S.M. Recovery (%) |
|--------------------|----------|-----------|---|-------------------|
| | | 1 | 2 | |
| TEMPO | 24 | 58 | 0 | 31 |
| 1-Me-AZADO | 2 | 47 | 9 | 35 |
| DMN-AZADO | 1 | 90 | 0 | 0 |
| DMN-AZADO (5 mol%) | 3 | 91 | 0 | 0 |



| Catalyst | Time (h) | Yield (%) |
|-----------|----------|-----------|
| TEMPO | 9 | 75 |
| DMN-AZADO | 3 | 78 |

〈参考文献〉

- [a] Doi, R., Shibuya, M., Murayama, T., Yamamoto, Y. and Iwabuchi, Y. : *J. Org. Chem.*, **80**, 401 (2015).
 [b] 澁谷正俊, 岩淵好治 : 和光純薬時報, **84**, 8 (2016).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|-----------|--------|-----------|
| 048-33891 | DMN-AZADO | 100 mg | 11,000 |
| 044-33893 | | 500 mg | 37,000 |

次亜塩素酸ナトリウム・五水和物 結晶タイプ

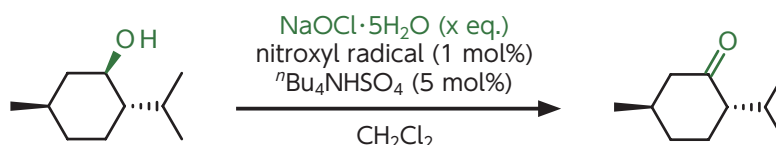
- 通常 (5.0% 溶液) の約8倍以上の濃度 (有効塩素39.0%以上)
- 溶液品と比べ、安定
- 結晶タイプのため保管の際の省スペース化が可能



次亜塩素酸ナトリウムの結晶タイプは酸化剤への反応性が汎用的な溶液タイプと異なることが報告されました。

ニトロキシラジカル酸化反応において共酸化剤として用いると、反応前に濃度滴定を必要とせず、反応条件と操作を簡便化することができます。

また従来の溶液タイプのものと比較すると結晶タイプは高濃度かつ安定です。

反応例^[a]

| Catalyst | $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (x eq.) | Temp. (°C) | Time (h) | Yield (%) |
|------------|---|---------------|-------------|--------------|
| TEMPO | 1.6 | 15 | 2 | 96 |
| 1-Me-AZADO | 1.4 | rt | 0.5 | 98 |

反応

精製



〈参考文献〉

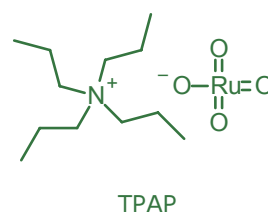
[a] Okada, T., Asawa, T., Sugiyama, Y., Kiriara, M., Iwai, T. and Kimura, Y. : *Synlett.*, **25**, 596 (2014).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|-----------------------------------|--------|-----------|
| 195-17212 | 次亜塩素酸ナトリウム五水和物 Ref° | 25 g | 2,300 |
| 199-17215 | | 500 g | 4,500 |
| 197-02206 | 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素(Cl):5.0+%) | 500 mL | 900 |
| 195-02207 | | 20 kg | 照 会 |
| 207-09732 | 硫酸水素テトラブチルアンモニウム | 25 g | 2,850 |
| 209-09731 | | 100 g | 6,800 |
| 201-09735 | | 500 g | 27,000 |

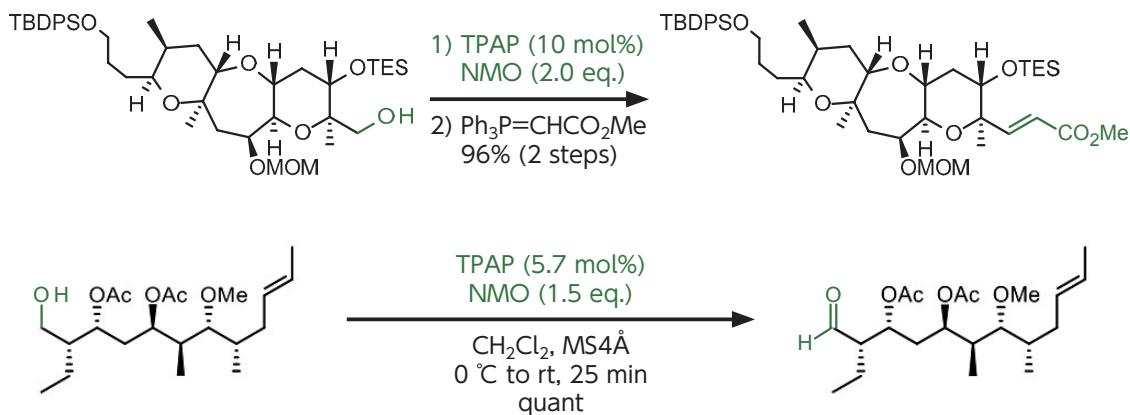
ルテニウム酸酸化

TPAP酸化

- マイルドな反応条件下でアルコールの酸化が進行
- 共酸化剤としてNMO(*N*-メチルモルホリンオキシド)を使用
- 第1級アルコールの酸化を行うとアルデヒドが得られる

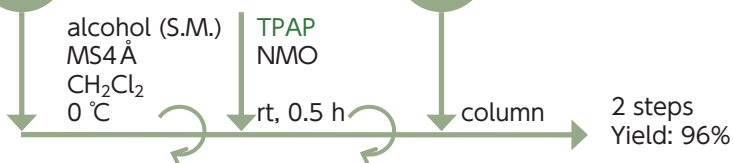


反応例 [a], [b]



反応

精製



〈参考文献〉

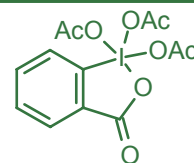
- [a] Takamura, H., Yamagami, Y., Kishi, T., Kikuchi, S., Nakamura, Y., Kadota, I. and Yamamoto, Y. : *Tetrahedron*, **66**, 5329 (2010).
 [b] Keck, G. E., Knutson, C. E., and Wiles, S. A. : *Org. Lett.*, **3**, 707 (2001).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--------------------------------|--------|-----------|
| 200-19531 | 過ルテニウム酸テトラプロピルアンモニウム(TPAP) | 250 mg | 5,800 |
| 206-19533 | | 1 g | 12,000 |
| 204-19534 | | 5 g | 39,000 |
| 326-21092 | 4-メチルモルホリン <i>N</i> -オキシド(NMO) | 25 g | 9,600 |
| 324-21093 | | 100 g | 19,000 |

超原子価ヨウ素酸化

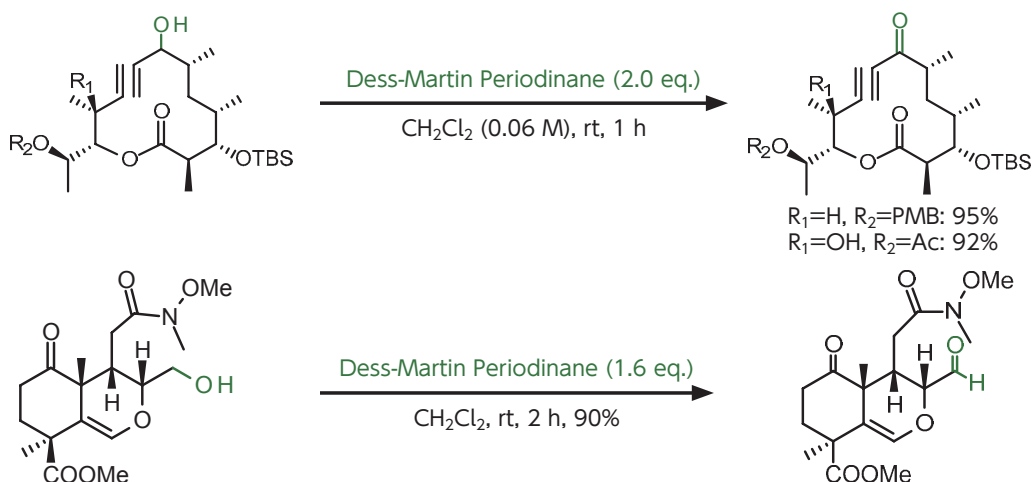
Dess-Martin酸化

- 超原子価ヨウ素のアルコール酸化試薬
- 第1級/第2級アルコールの酸化が可能
- 第1級アルコールの酸化はアルデヒドで選択的に停止
- 官能基許容性が高く、天然物の合成などで汎用される



Dess-Martin Periodinane(DMP)

反応例^{[a],[b]}



反応

alcohol (S.M.)
 CH_2Cl_2

rt

DMP

rt, 2 h

精製

aq. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
aq. Na_2CO_3
 CH_2Cl_2

extraction

column

Yield: 90%

〈参考文献〉

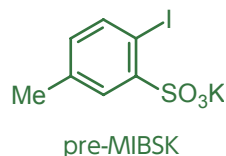
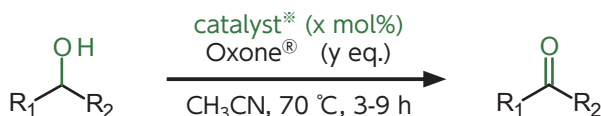
[a] Oh, H. S. and Kang, H. Y. : *Tetrahedron*, **66**, 4307 (2010).

[b] Boeckman Jr, R. K., Ferreira, M. R. R., Mitchell, L. H., Shao, P., Neeb, M. J. and Fang, Y. : *Tetrahedron*, **67**, 9787 (2011).

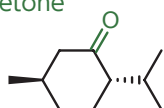
| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|-----------------------------|-------|-----------|
| 350-39641 | デス-マーチン試薬 [F°][危] | 1 g | 5,500 |
| 356-39643 | | 5 g | 17,000 |
| 358-39642 | | 25 g | 56,000 |
| 354-39644 | | 100 g | 160,000 |
| 091-00551 | o-ヨード安息香酸 | 5 g | 2,000 |
| 099-00552 | | 25 g | 4,000 |
| 093-00555 | | 500 g | 40,500 |
| 159-02201 | Oxone [®] 一過硫酸塩化合物 | 100 g | 4,100 |
| 155-02203 | | 1 kg | 7,700 |

pre-MIBSK

- 超原子価ヨウ素のアルコール酸化触媒^[c]
- Dess-Martin/IBX 酸化試薬と比べ、安全かつ安価
- アルデヒド/カルボン酸の選択的酸化をOxone[®]の添加量で制御が可能
- 反応後はOxone[®]をフィルター濾過後、カラム処理

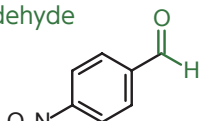
反応例^{[c],[d]}

Ketone

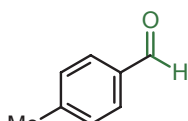


x=1, y=0.6
88%

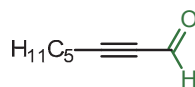
Aldehyde



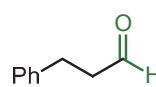
x=1, y=0.65
90%



x=1, y=0.6
95%

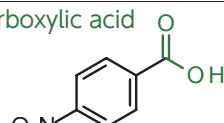


x=1, y=0.6
84%

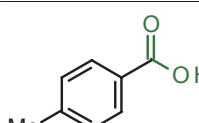


x=5, y=0.6
79%

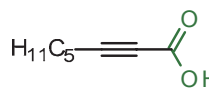
Carboxylic acid



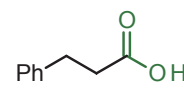
x=1, y=1.3
91%



x=1, y=1.2
94%



x=1, y=1.2
93%

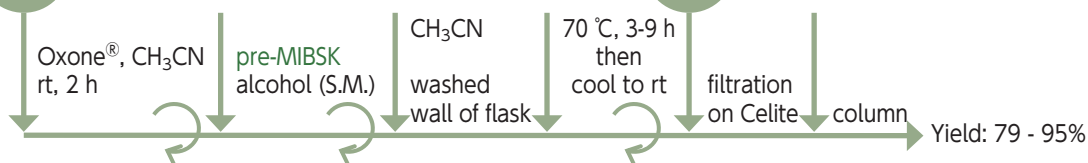


x=1, y=1.2
90%

※pre-IBSのデータを掲載

反応

精製



〈参考文献〉

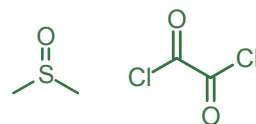
[c] Uyanik, M., Akakura, M., Ishihara, K. : *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 251 (2009).[d] Uyanik, M., Ishihara, K. : *Org. Synth.*, **89**, 105 (2012).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|-----------------------------|-------|-----------|
| 163-25743 | pre-MIBSK ^{Ref} | 1 g | 7,000 |
| 161-25744 | | 5 g | 20,000 |
| 159-02201 | Oxone [®] 一過硫酸塩化合物 | 100 g | 4,100 |
| 155-02203 | | 1 kg | 7,700 |

DMSO/DMS 酸化

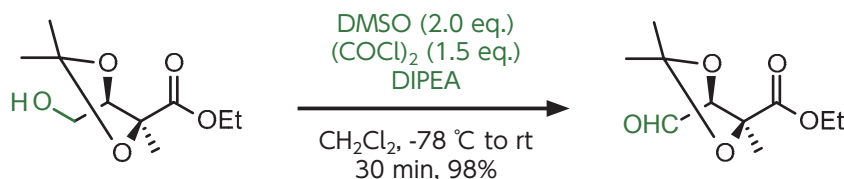
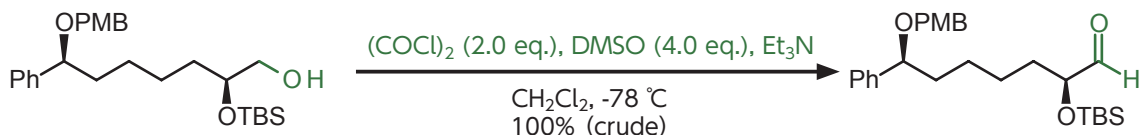
Swern 酸化

- ジメチルスルホキシドとオキサリルクロリドから活性種を発生^[a]
- 低コストのため広く使用される
- 悪臭原因のジメチルスルフィドと一酸化炭素を副生することが欠点
- オキサリルクロリドの代わりにTFAAを用いる手法もある

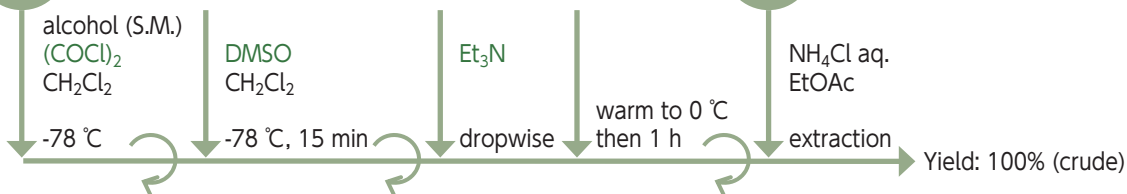


DMSO, (COCl)₂, Base

反応例^{[b],[c]}



反応



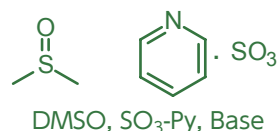
精製

注意点

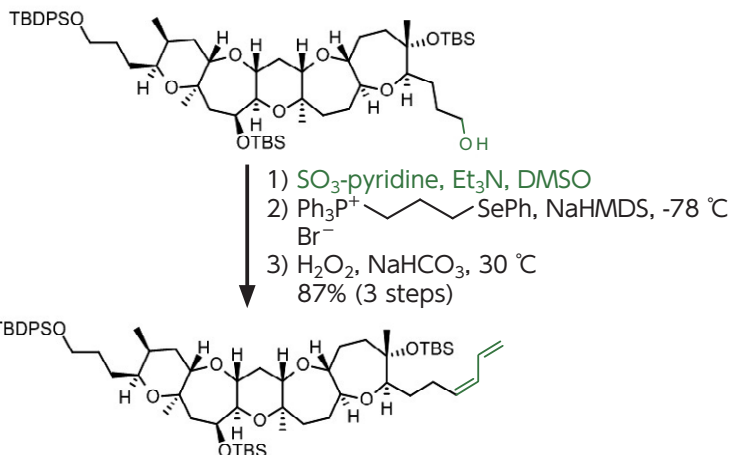
1. DMSOとオキサリルクロリドから生成するクロロスルホニウム塩は-60 °C付近で分解するため、温度コントロールが重要となる。
2. ジメチルスルフィドは大変な悪臭を放つため、使用後の容器などは次亜塩素酸ナトリウム溶液などで洗浄する事が推奨される。または、DMSOの代わりにドデシルメチルスルホキシドを使用することで、不快な臭いを低減できる。

Parrikh-Doering 酸化

- DMSOとSO₃-Py錯体を反応系に使用
- 室温で反応が進行



反応例^[d]



反応

alcohol (S.M.)
 DMSO
 CH₂Cl₂
 0 °C

SO₃-pyridine
 Et₃N
 rt, 1 h

精製

NH₄Cl aq.
 CH₂Cl₂

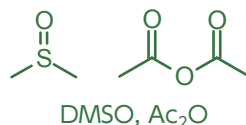
extraction

column

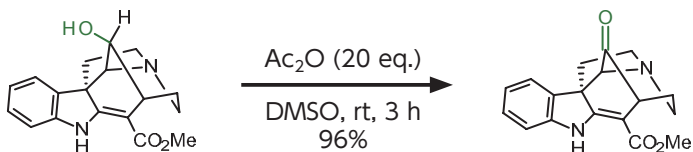
3 steps
 Yield: 87%

Albright-Goldman 酸化

- DMSO中、無水酢酸を用いる酸化反応
- 通常、室温で反応が進行(Swern酸化は-78 °C)
- 反応後にジメチルスルフィドが発生するため、悪臭が問題となる



反応例^[e]



反応

alcohol (S.M.)
 Ac₂O
 dry DMSO
 rt, 3 h

精製

EtOAc
 NaHCO₃ aq.
 rt, 1 h
 hydrolyze excess Ac₂O

EtOAc

extraction × 4

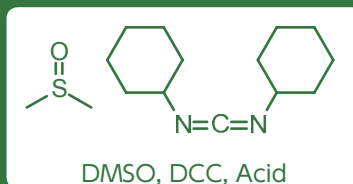
MgSO₄

dry

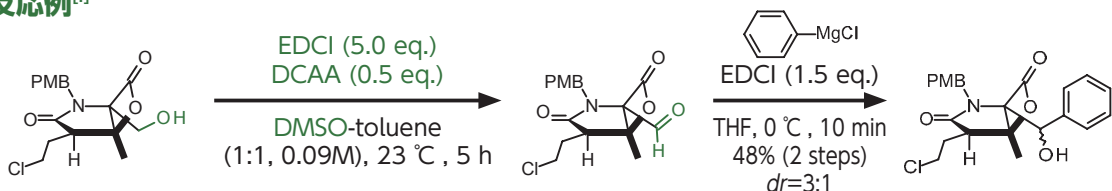
Yield: 96%

Pfitzner-Moffatt 酸化

- DMSOとDCCにより活性種を形成
- Swern酸化と比べ悪臭がでない
- 室温での反応が可能
- 副生する尿素が分離の課題になることが多い
(代替のEDCIで副生する尿素の抽出分離が可能)



反応例^[f]



反応

alcohol (S.M.)
DMSO
toluene

EDCI DCAA

反応2

Next step
Grignard reaction

精製

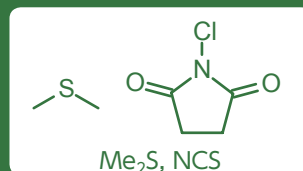
sat. NH₄Cl
ether

extraction column

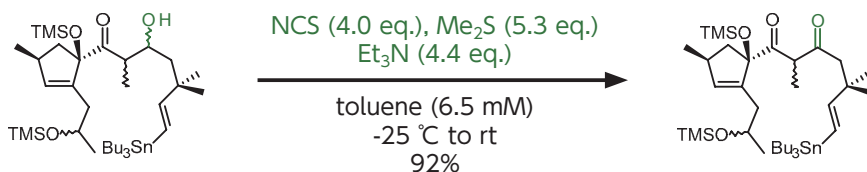
Yield: 48% (2 steps)

Corey-Kim 酸化

- ジメチルスルフィドとN-クロロスクシンイミドにより活性種を形成
- 0 °C条件下、第1級アルコールはアルデヒドで停止
- -78 °C条件下、第2級アルコールのケトンへの酸化も可能
- アリールアルコールに用いた場合にはアリールクロリドが得られる^[g]
- 悪臭のジメチルスルフィドの代替にドデシルメチルスルフィドも使用される



反応例^[h]



反応

NCS, toluene

Me₂S

alcohol (S.M.)
in toluene
dropwise
over 10 min

Et₃N
-25 °C, 3 h
dropwise

rt, 30 min

精製

ether
H₂O

extraction column

Yield: 92%

〈参考文献〉

- [a] Tidwel, T. T. : *Synthesis*, 857 (1990).
 [b] Trost, B. M., Sieber, J. D., Qian, W., Dhawan, R. and Ball, Z. T. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5478 (2009).
 [c] Xie, W., Ding D., Zi, W., Li, G. and Ma, D. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2844 (2008).
 [d] Zhang, Y., Rohanna, J., Zhou, J., Iyer, K. and Rainier, J. D. : *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3208 (2011).
 [e] Martin, C. L., Nakamura, S., Otte, R. and Overman, L. E. : *Org. Lett.*, **13**, 138, (2011).
 [f] Nguyen, H., Ma, G., Gladysheva, T., Fremgen, T. and Romo, D. : *J. Org. Chem.*, **76**, 2 (2011).
 [g] Keck, G. E., Giles, R. L., Cee, V. J., Wager, C. A., Yu, T. and Kraft, M. B. : *J. Org. Chem.*, **73**, 9675, (2008).
 [h] Gyorkos, A. C., Stille, J. K. and Hegedus, L. S. : *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8465 (1990).

Swern 酸化

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|----------------------------------|--------|-----------|
| 049-07213 | ジメチルスルホキシド [危] | 100 mL | 1,150 |
| 043-07216 | | 500 mL | 1,850 |
| 043-07211 | | 3 L | 7,150 |
| 041-07217 | | 18 kg | 照 会 |
| 155-01642 | 二塩化オキサリル (COCl) ₂ | 25 mL | 2,900 |
| 157-01641 | | 100 mL | 9,000 |
| 159-01645 | | 500 mL | 23,000 |
| 208-02643 | トリエチルアミン [危] | 25 mL | 950 |
| 202-02641 | | 100 mL | 1,200 |
| 202-02646 | | 500 mL | 2,080 |
| 208-02648 | | 14 kg | 照 会 |
| 047-28591 | ドデシルメチルスルホキシド Ref° | 10 g | 13,000 |
| 043-28593 | | 50 g | 46,000 |

Parrikh-Doering 酸化

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|------------------------------------|-------|-----------|
| 329-43182 | 三酸化硫黄-ピリジン錯体 (SO ₃ -Py) | 25 g | 3,400 |
| 323-43185 | | 500 g | 27,900 |

Albright-Goldman 酸化

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|------------------------|--------|-----------|
| 017-00273 | 無水酢酸 [劇-III] [危] [特麻原] | 100 mL | 1,100 |
| 011-00276 | | 500 mL | 1,880 |
| 011-00271 | | 3 L | 7,900 |

Pfitzner-Moffatt 酸化

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--|-------|-----------|
| 040-01682 | <i>N,N</i> -ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) Ref° | 25 g | 1,700 |
| 042-01681 | | 100 g | 3,200 |
| 044-01685 | | 500 g | 11,000 |
| 348-03631 | 塩酸1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド (EDCI/WSC) | 5 g | 6,400 |
| 346-03632 | | 25 g | 22,000 |
| 344-03633 | | 100 g | 65,600 |

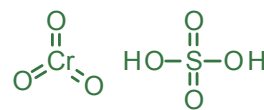
Corey-Kim 酸化

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|-------------------------------------|--------|-----------|
| 132-05913 | ジメチルスルフィド [危] | 25 mL | 2,350 |
| 136-05916 | | 500 mL | 5,200 |
| 354-13862 | <i>N</i> -クロロこはく酸イミド | 25 g | 3,100 |
| 358-13865 | | 500 g | 13,600 |
| 040-28581 | ドデシルメチルスルフィド Ref° [危] | 10 g | 6,000 |
| 046-28583 | | 50 g | 21,000 |

クロム酸酸化

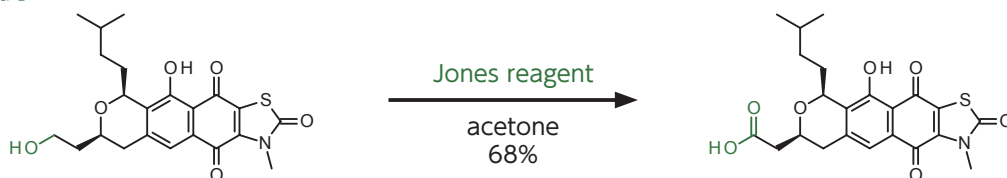
Jones 酸化

- 第1級アルコールはカルボン酸、第2級アルコールはケトンへと酸化
- 反応操作は三酸化クロムと希硫酸の溶液をアセトン溶液に滴下させる
- 反応は速やかに進行、色の変化による反応追跡が可能
- 反応処理はショートパッドカラムにて精製



$\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq.}$

反応例^[a]



反応

alcohol (S.M.)
acetone

rt

Jones reagent
a deep orange color
persisted
dropwise

精製

water
EtOAc

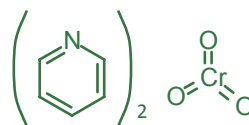
extraction

short pad
column

Yield: 68%

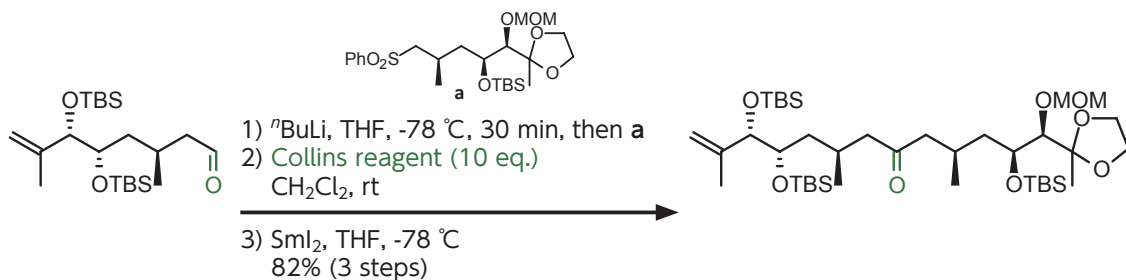
Collins 酸化

- 試薬の調製は三酸化クロムをピリジンに溶解させる
- 酸性条件のJones酸化に対し、Collins酸化は中性条件で行う
- 酸で壊れやすい基質に対してよく使用される



$\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$

反応例^[b]



反応

alcohol (S.M.)
 CH_2Cl_2

0 °C

Collins reagent

1 h, rt

精製

aq. CuSO_4
brine

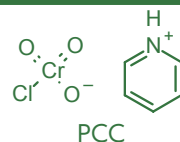
extraction

column

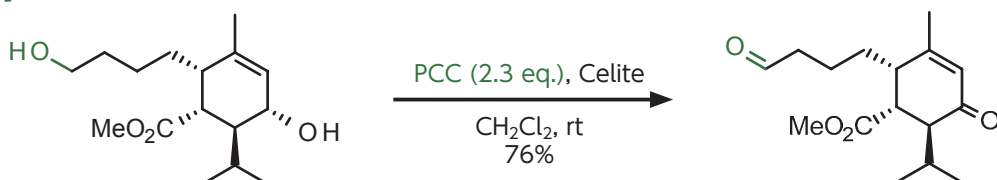
(3 steps)
Yield: 82%

PCC 酸化

- Jones酸化に比べ酸化力を抑制している
- 第1級アルコールはアルデヒドで停止
- 精製の簡便化のため反応系にセライトを加えることが多い



反応例^[c]



反応

alcohol (S.M.)
Celite
CH₂Cl₂
0 °C

PCC

30 min

SiO₂

2 h, rt

精製

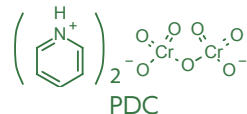
evaporation

direct loaded
on a silicagel column

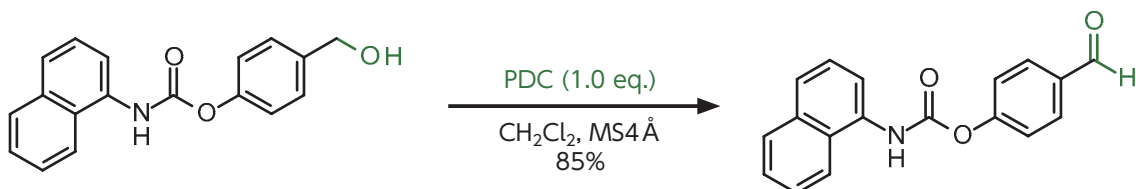
Yield: 76%

PDC 酸化^[d]

- 酸性下で行うPCC酸化に対し、PDC酸化は中性条件で行う
- 酸で壊れやすい基質に対してよく使用される



反応例^[d]



反応

alcohol (S.M.)
MS4 Å
CH₂Cl₂

PDC

5 h

精製

diethyl ether

dilution

filtration on
a pad column

column

Yield: 85%

〈参考文献〉

[a] Nawrat, C. C. and Moody, C. J. : *Org. Lett.*, **14**, 1484 (2012).

[b] Zhang, F. M., Peng, L., Li, H., Ma, A. J., Peng, J. B., Guo, J. J., Yang, D., Hou, S. H., Tu, Y. Q. and Kitching, W. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10846 (2012).

[c] Kreis, L. M. and Carreira, E. M. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3436 (2012).

[d] Luo, X., Liu, Y., Kubicek, S., Myllyharju, J., Tumber, A., Ng, S., Che, K. H., Podoll, J., Heightman, T. D., Oppermann, U., Schreiber, S. L. and Wang, X. : *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9451 (2011).

Jones 酸化

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|------------------|--------|-----------|
| 035-03233 | 酸化クロム(VI) 劇-II 危 | 10 g | 2,000 |
| 037-03232 | | 25 g | 2,200 |
| 039-03231 | | 100 g | 4,200 |
| 031-03235 | | 500 g | 7,800 |
| 192-04696 | 硫酸 劇-II | 500 mL | 950 |

Collins 酸化

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|------------------|--------|-----------|
| 035-03233 | 酸化クロム(VI) 劇-II 危 | 10 g | 2,000 |
| 037-03232 | | 25 g | 2,200 |
| 039-03231 | | 100 g | 4,200 |
| 031-03235 | | 500 g | 7,800 |
| 164-05312 | ピリジン 危 | 25 mL | 1,100 |
| 162-05313 | | 100 mL | 1,350 |
| 166-05316 | | 500 mL | 3,150 |
| 166-05311 | | 3 L | 13,400 |

PCC 酸化

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|---------------------|-------|-----------|
| 161-25761 | クロロクロム酸ピリジニウム 劇-III | 10 g | 4,000 |
| 167-25763 | | 50 g | 8,200 |
| 163-25765 | | 500 g | 51,800 |

PDC 酸化

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|-------------------|-------|-----------|
| 353-24442 | ニクロム酸ピリジニウム 劇-III | 25 g | 3,400 |
| 357-24445 | | 500 g | 18,300 |

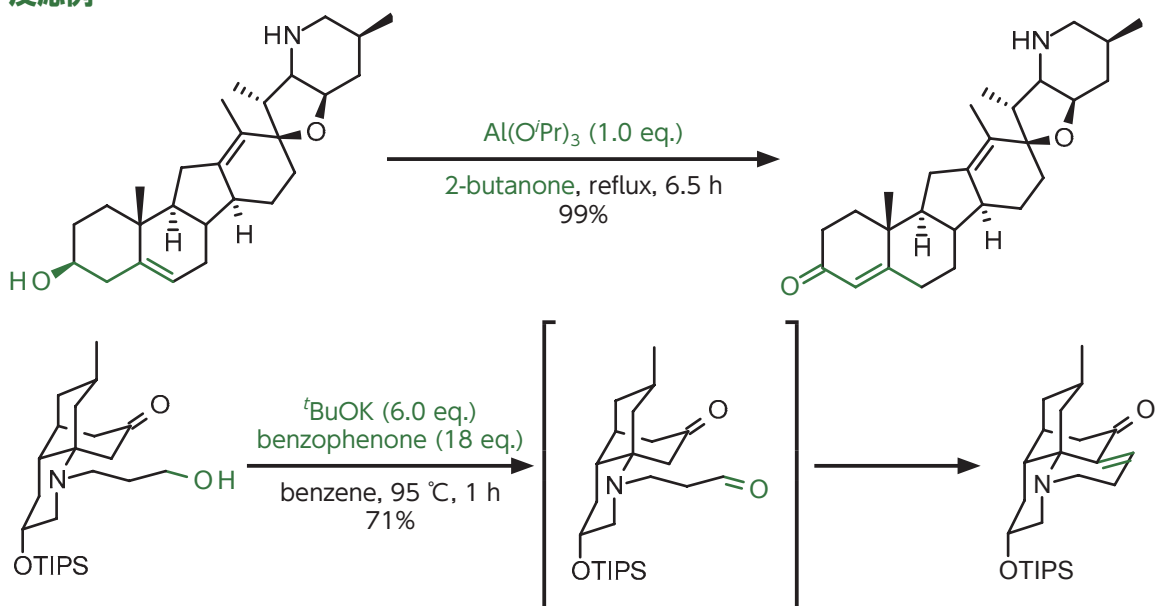
金属アルコキシドによる酸化

Oppenauer 酸化

- 金属アルコキシド存在下、ケトンを用いて第1級と第2級アルコールを対応するアルデヒドやケトンへ酸化する
- 可逆反応
- 生成物のアルデヒドから過剰に酸化されることはない (カルボン酸は生成しない)

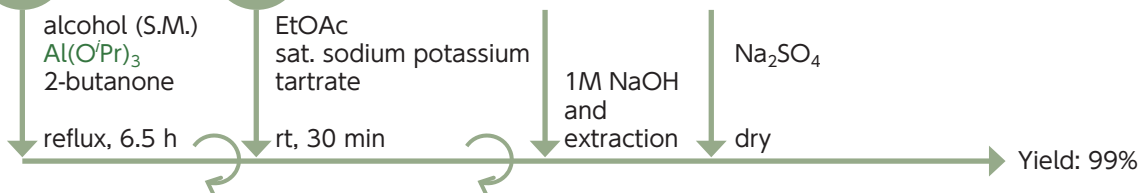
metal alkoxide
+
ketone

反応例^{[a],[b]}



反応

精製



〈参考文献〉

- [a] Goff, R. D. and Thorson, J. S. : *Org. Lett.*, **14**, 2454 (2012).
 [b] Saha, M. and Carter, R. G. : *Org. Lett.*, **15**, 736 (2013).

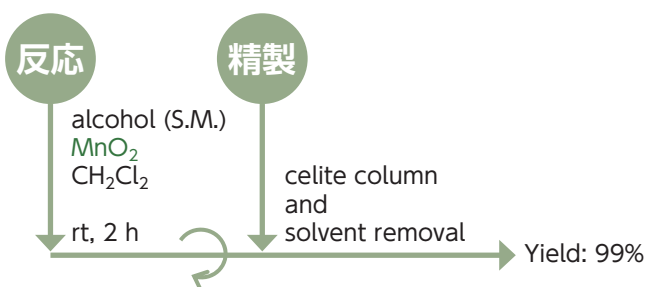
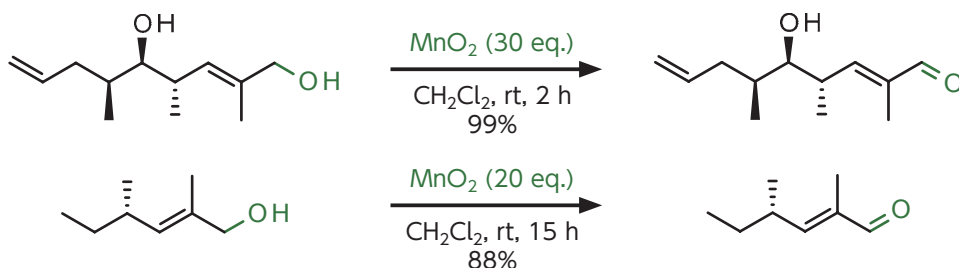
| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|------------------|-------|-----------|
| 012-16012 | アルミニウムイソプロポキシド 危 | 25 g | 1,650 |
| 016-16015 | | 500 g | 4,900 |

マンガン酸酸化

二酸化マンガン

- マイルドな反応条件下でアルコールの酸化が進行
- アリルアルコールなどの電子豊富なアルコールの酸化が優先される
- 第1級アルコールを酸化するとアルデヒドが得られる(カルボン酸はほぼ生成しない)
- 過剰量の二酸化マンガンを用いる(不均一系反応のため後処理は濾過のみ)

反応例^{[a],[b]}



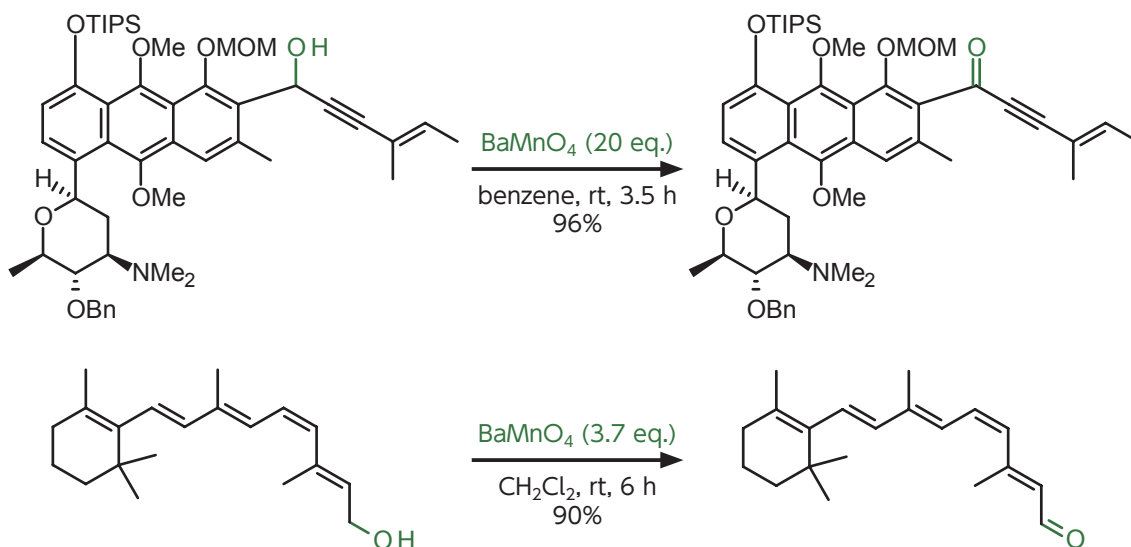
〈参考文献〉

- [a] Jahns, C., Hoffmann, T., Müller, S., Gerth, K., Washausen, P., Höfle, G., Reichenbach, H., Kalesse, M. and Müller, R. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5239 (2012).
- [b] Fujita, K., Matsui, R., Suzuki, T. and Kobayashi, S. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7271 (2012).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|-------------------|-------|-----------|
| 133-09681 | 酸化マンガン(IV), 99.5% | 50 g | 3,300 |
| 135-09685 | | 500 g | 7,500 |

マンガン酸バリウム

- マイルドな反応条件下でアルコールの酸化が進行
- 二酸化マンガンと比較して、容易に第2級アルコールの酸化が進行
- 過剰量のマンガン酸バリウムを用いる (不均一系反応のため後処理は濾過のみ)

反応例^{[c],[d]}

反応

alcohol (S.M.)
benzene

rt

BaMnO₄
in benzene
(dropwise)

rt, 3.5 h

精製

a pad of Celite
and
solvent removal

Yield: 96%

〈参考文献〉

- [c] O'Keefe, B. M., Mans, D. M., Kaelin, Jr, D. E. and Martin, S. F. : *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15528 (2010).
 [d] Bergueiro, J., Montenegro, J., Cambeiro, F., Saá, C. and López, S. : *Chem. Eur. J.*, **18**, 4401 (2012).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|-----------------|-------|-----------|
| 024-18491 | マンガン酸バリウム 劇-III | 5 g | 5,500 |
| 022-18492 | | 25 g | 16,000 |
| 020-18493 | | 100 g | 45,000 |

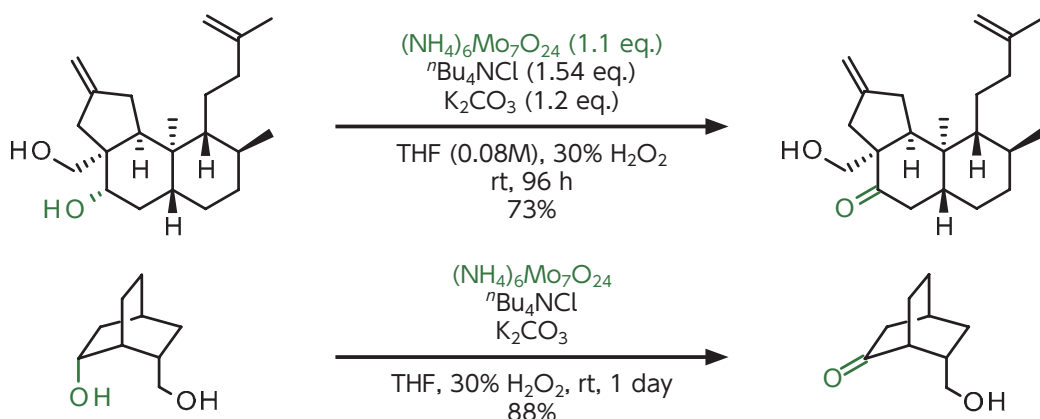
モリブデン酸酸化

Trost 酸化

● 第2級アルコールを選択的にケトンへ酸化

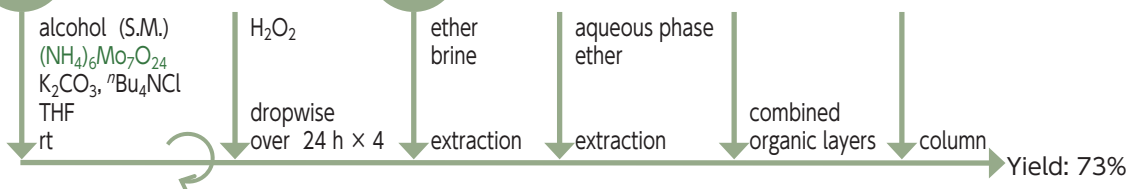


反応例^{[a],[b]}



反応

精製



＜参考文献＞

- [a] Paquette, L. A., Sauer, D. R., Cleary, D. G., Kinsella, M. A., Blackwell, C. M. and Anderson, L. G. : *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7375 (1992).
 [b] Trost, B. M. and Masuyama, Y. : *Tetrahedron Lett.*, **25**, 173 (1984).

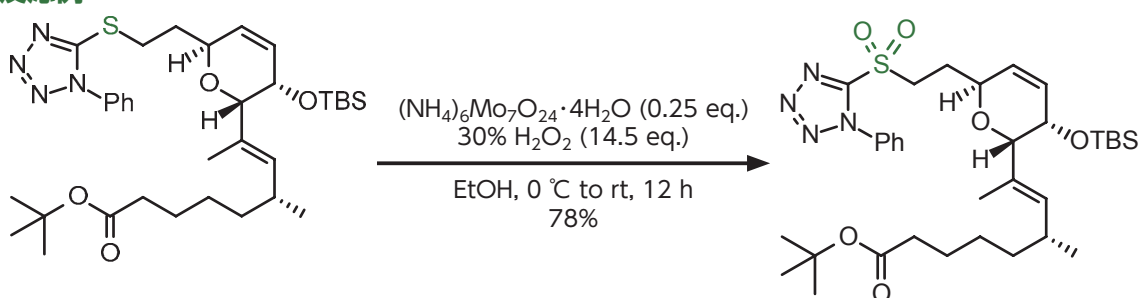
| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|---------------------|--------|-----------|
| 016-06902 | 七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 | 25 g | 1,900 |
| 018-06901 | | 100 g | 3,700 |
| 010-06905 | | 500 g | 14,000 |
| 080-01186 | 過酸化水素 (about 30%) Ⅱ | 500 mL | 900 |
| 088-01187 | | 20 kg | 照 会 |
| 168-03492 | 炭酸カリウム | 25 g | 1,400 |
| 160-03491 | | 100 g | 2,000 |
| 162-03495 | | 500 g | 3,250 |
| 168-03497 | | 15 kg | 照 会 |
| 166-25392 | 炭酸カリウム, 微細粉末 | 25 g | 2,500 |
| 168-25391 | | 100 g | 2,800 |
| 160-25395 | | 500 g | 3,700 |

スルフィドの酸化

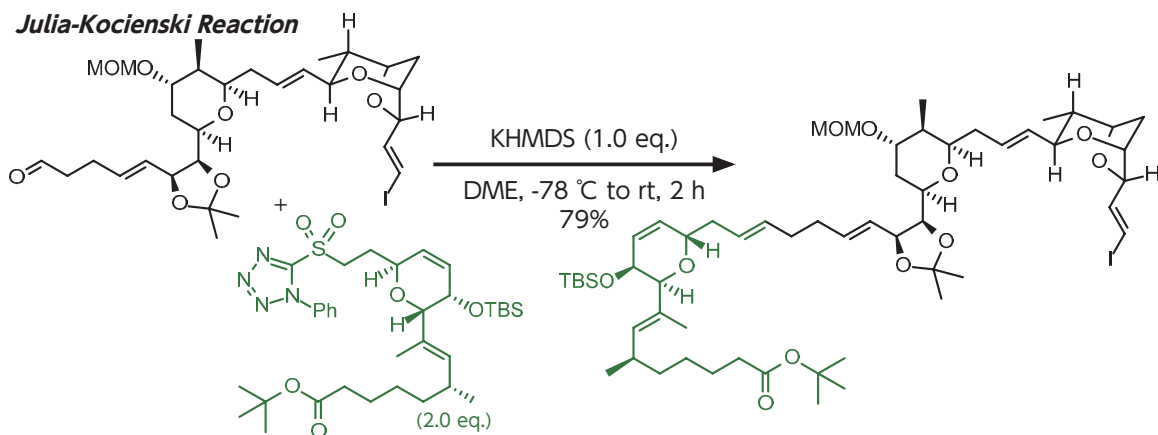
- Mo錯体を用いてスルフィドの酸化をすることで、官能基許容性が高い反応が可能
- スルホンに酸化した後、Julia-Kocienski反応に応用可能



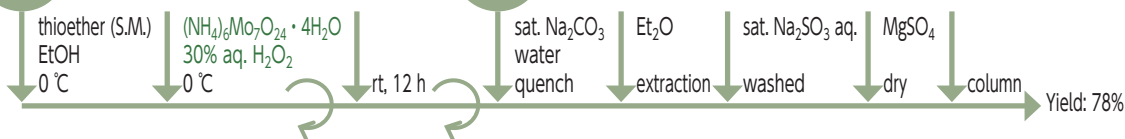
反応例^[c]



Julia-Kocienski Reaction



反応



精製

参考文献

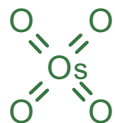
[c] Crimmins, M. T., Haley, M. W. and O' Bryan, E. A. : *Org. Lett.*, **13**, 4712 (2011).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|----------------------|------|-----------|
| 359-04382 | 5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール | 25 g | 3,900 |

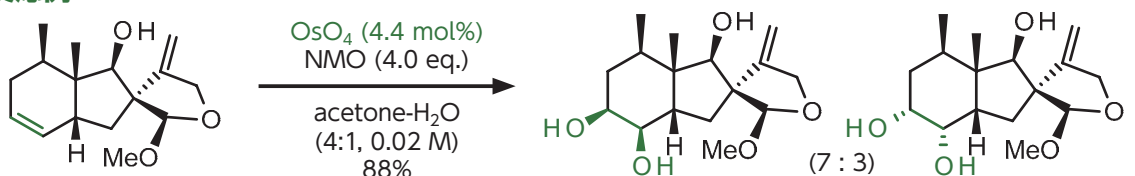
ジヒドロキシ化反応

オスミウム酸化

- アルケンをジヒドロキシ化
- オスミウムと共酸化剤 (NMOもしくはヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム)を用いる反応
- 酸化オスミウム(Ⅷ)は毒性が非常に高く揮発性も有するため、必ずドラフト内で取り扱う
- オスミウムをポリマーに担持することで揮発性と毒性を低減し、再利用可能の高分子固定化オスミウム触媒やカリウム塩の酸化オスミウムも広く用いられる

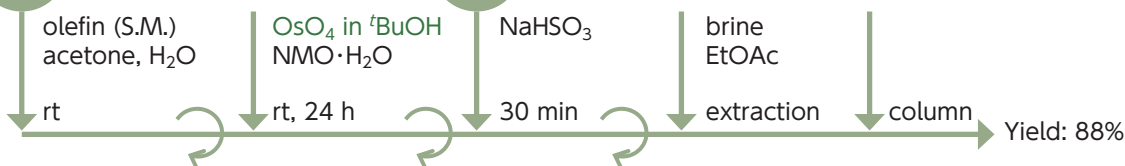


反応例^[a]

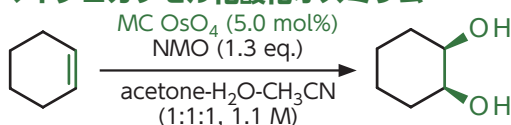


反応

精製



マイクロカプセル化酸化オスミウム^[b]

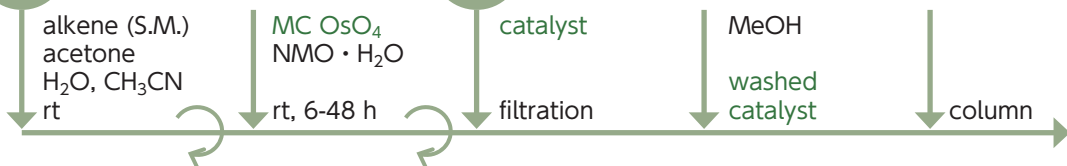


| Run | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Yield (%) | 84 | 84 | 83 | 84 | 83 |
| Recovery of catalyst | quant | quant | quant | quant | quant |

MC OsO₄: 酸化オスミウム(Ⅷ) マイクロカプセル化

反応

精製

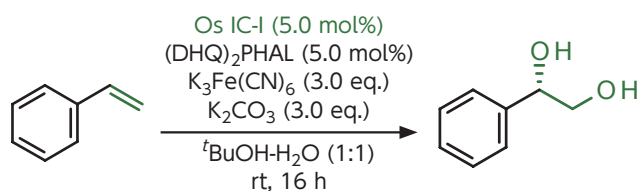


〈参考文献〉

- [a] Handore, K. L. and Reddy, D. S. : *Org. Lett.*, **15**, 1894 (2013).
 [b] Nagayama, S., Endo, J. M. and Kobayashi, S. : *J. Org. Chem.*, **63**, 6094 (1998).

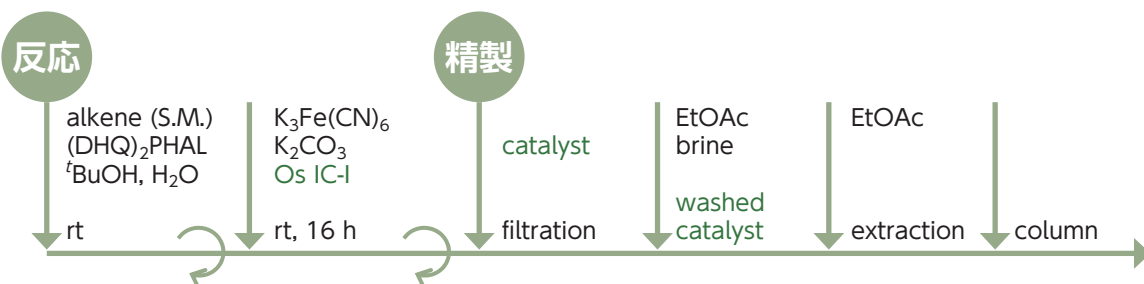
| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|----------------------------------|--------|-----------|
| 153-00401 | 酸化オスミウム(Ⅷ) ^{Ref} | 100 mg | 5,700 |
| 159-00403 | | 500 mg | 8,300 |
| 157-00404 | | 1 g | 11,000 |
| 168-17221 | オスミウム(Ⅵ)酸カリウム二水和物 | 1 g | 15,000 |
| 153-02081 | 酸化オスミウム(Ⅷ), マイクロカプセル化 | 1 g | 15,000 |
| 326-21092 | 4-メチルモルホリン-N-オキシド ^{Ref} | 25 g | 9,600 |
| 324-21093 | | 100 g | 19,000 |

酸化オスミウム, 固定化触媒 I^[c] 不斉ジヒドロキシル化反応

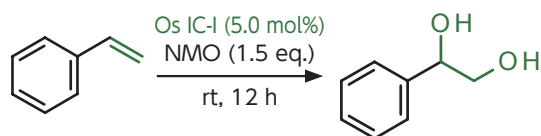


| Run | 1 | 2 | 3 |
|-----------|----|----|----|
| Yield (%) | 85 | 85 | 83 |
| ee(%) | 92 | 92 | 90 |

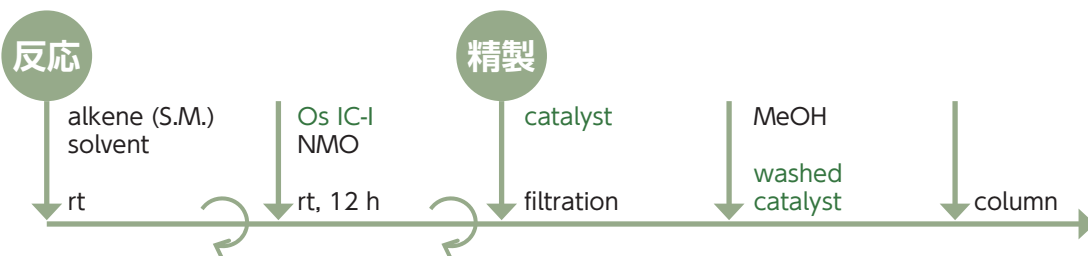
Os IC-I: 酸化オスミウム, 固定化触媒 I



使用可能溶媒の検討



| Entry | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------|-------------------------------|---|---------------------------------|--|
| Solvent | H ₂ O-THF (1:1) | H ₂ O-CHCl ₃ (1:1) | H ₂ O-EtOAc (1:1) | H ₂ O-toluene-CH ₃ CN (1:1:1) |
| Yield (%) | 85 | 73 | 81 | 88 |



〈参考文献〉

[c] 和光純薬工業 グリーンケミストリー 第6版, 9 (2013).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|-------------------|-------|-----------|
| 153-02581 | 酸化オスミウム, 固定化触媒I | 5 g | 13,000 |
| 151-02582 | | 25 g | 50,000 |
| 167-03722 | ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム | 25 g | 1,450 |
| 169-03721 | | 100 g | 3,100 |
| 161-03725 | | 500 g | 6,100 |

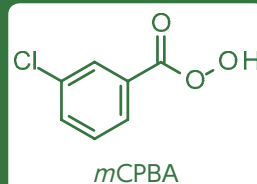
< 関連製品 >

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--|-----|-----------|
| 158-02411 | 酸化オスミウム(VIII) PEM - マイクロカプセル化 ^{Ref} | 1 g | 20,000 |
| 163-24121 | PI酸化オスミウム(VIII) ^{Ref} | 1 g | 25,000 |
| 160-24491 | PI酸化オスミウムII型 ^{Ref} | 1 g | 25,000 |

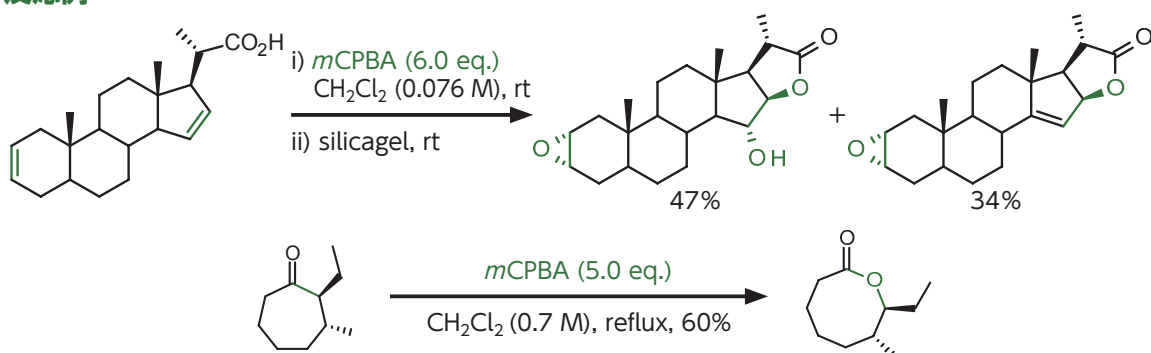
エポキシド, ラクトン化反応

Baeyer-Villiger反応

- ケトンをエステル、ラクトンに変換(転位中心の立体化学は保持)^[a]
- ビニル化合物はエポキシドへ変換
- *m*CPBA(メタククロ過安息香酸)が反応性とコストの面から広く用いられる

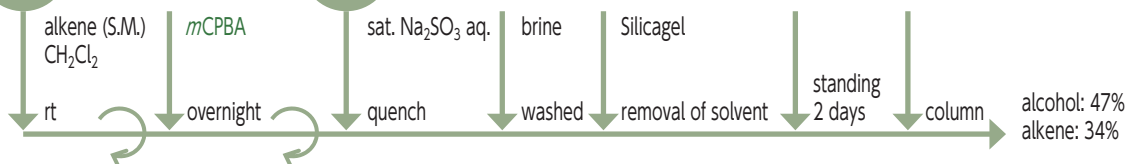


反応例^{[b],[c]}



反応

精製



〈参考文献〉

- [a] Brink, G. -J., Arends, I. W. C. E. and Sheldon, R. A. : *Chem. Rev.*, **104**, 4105 (2004).
 [b] Cong, R., Zhang, Y. and Tian, W. : *Tetrahedron Lett.*, **51**, 3890 (2010).
 [c] Casas-Arce, E., Horst, B., Feringa, B. L. and Minnard, A. J. : *Chan. Eur. J.*, **14**, 4157 (2008).

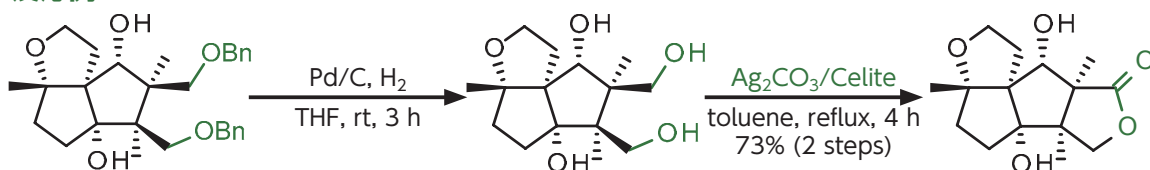
| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--|--------|-----------|
| 031-17282 | <i>m</i> -クロロ過安息香酸 (水分含有) (<i>m</i> CPBA) Ref 危 | 25 g | 5,900 |
| 033-17281 | | 100 g | 13,500 |
| 035-17285 | | 500 g | 53,000 |
| 142-01852 | <i>p</i> -ニトロ安息香酸 | 25 g | 2,400 |
| 146-01855 | | 500 g | 6,400 |
| 020-00982 | 安息香酸 | 25 g | 1,400 |
| 024-00985 | | 500 g | 3,650 |
| 017-00256 | 酢酸 危 | 500 mL | 1,000 |
| 017-00251 | | 3 L | 4,850 |
| 015-00257 | | 20 kg | 照 会 |
| 204-02743 | トリフルオロ酢酸 Ref | 25 mL | 1,700 |
| 208-02741 | | 100 mL | 5,150 |
| 208-02746 | | 500 mL | 14,700 |

Fetizon酸化

- マイルドな酸化反応として利用される
- ジオールから環状ラクトンが得られる
- 反応後の後処理は濾過のみ

Ag_2CO_3 / Celite

反応例^[a]



反応

精製

反応

精製

alcohol (S.M.)
Pd/C, H₂
THF
rt, 3 h

column

triol intermediate
 Ag_2CO_3 /Celite
toluene
reflux, 4 h

column

Yield: 73%
(2 steps)

〈参考文献〉

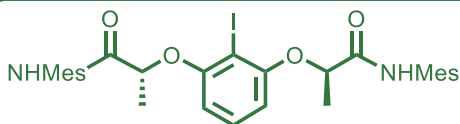
[a] Shi, L., Meyer, K. and Greaney, M. F. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9250 (2010).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|-------------|-------|-----------|
| 190-13161 | 炭酸銀 劇-III | 10 g | 5,400 |
| 198-13162 | | 25 g | 8,800 |
| 192-13165 | | 500 g | 100,000 |
| 537-02285 | セライト No.503 | 500 g | 2,700 |

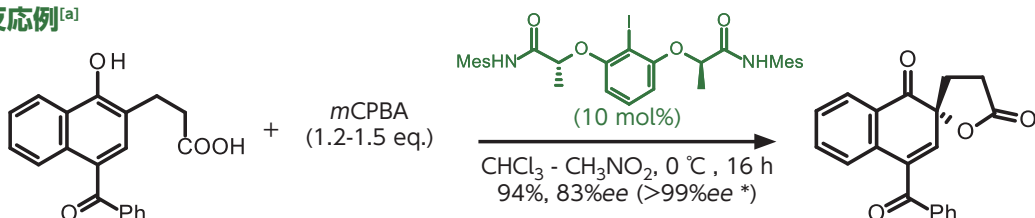
スピロラクトン化反応

キラル超原子価よう素触媒

- 高収率、高選択的にスピロラクトン化が進行
- 医薬品中間体として有用なスピロラクトンを高い選択性で得られる



反応例^[a]



反応

carboxylic acid (S.M.)
iodine catalyst
mCPBA, CHCl₃-CH₃NO₂

0 °C, 16 h

精製

Na₂S₂O₃ aq.
NaHCO₃ aq.

CHCl₃

extraction × 2

MgSO₄

dry


column

Yield:
94%, 83% ee
(>99% ee)*

*after a single re-crystallization from *i*-PrOH

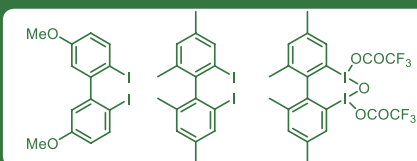
〈参考文献〉

[a] Uyanik, M., Yasui, T. and Ishihara, K.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2175 (2010).

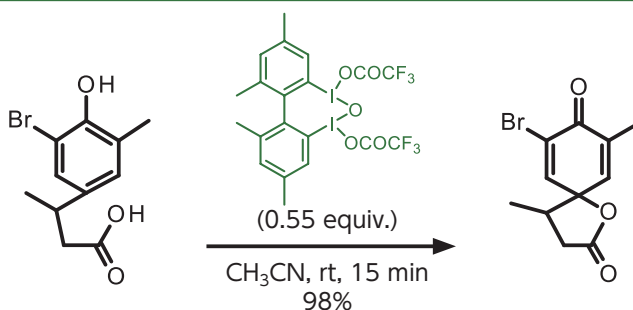
| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--|--------|-----------|
| 095-06051 | (2 <i>R</i> ,2' <i>R</i>)-2,2'-(2-ヨード-1,3-フェニレン)ビス(オキシ) | 250 mg | 7,500 |
| 091-06053 | ビス(<i>N</i> -メシチルプロパンアミド)  | 1 g | 19,500 |

超原子価よう素反応剤

- 高収率にスピロラクトン化が進行
- 安全かつ低毒性の環境調和型酸化剤
- スピロラクトン化の他に、スピロラクタム化、ビアリールクロスカップリングが可能^{[a]-[d]}



反応例^[a]



反応

carboxylic acid (S.M.)
CH₃CN

rt

PIFA

15 min

精製

NaHCO₃ aq.

CH₂Cl₂

extraction

column

Yield: 98%

〈参考文献〉

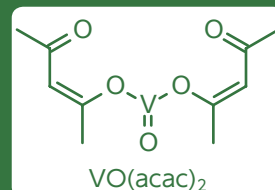
- [a] Dohi, T., Uchiyama, T., Yamashita, D., Washimi, N. and Kita, Y. : *Tetrahedron Lett.*, **52**, 2212 (2011).
 [b] Ito, M., Kubo, H., Itani, I., Morimoto, K., Dohi, T. and Kita, Y. : *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14078 (2013).
 [c] Antonchick, A. P., Samanta, R., Kulikov, K. and Lategahn, J. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8605 (2011).
 [d] Samanta, R., Bauer, J. O., Strohmman, C. and Antonchick, A. P. : *Org. Lett.*, **14**, 5518 (2012).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--|-----|-----------|
| 044-34091 | 2,2'-ジヨード-5,5'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニル ^{Ref} | 1 g | 15,000 |
| 047-34081 | 2,2'-ジヨード-4,4',6,6'-テトラメチル-1,1'-ビフェニル ^{Ref} | 1 g | 12,000 |
| 157-03461 | μ-オキソ-ビアリールPIFA ^{Ref} | 1 g | 15,000 |

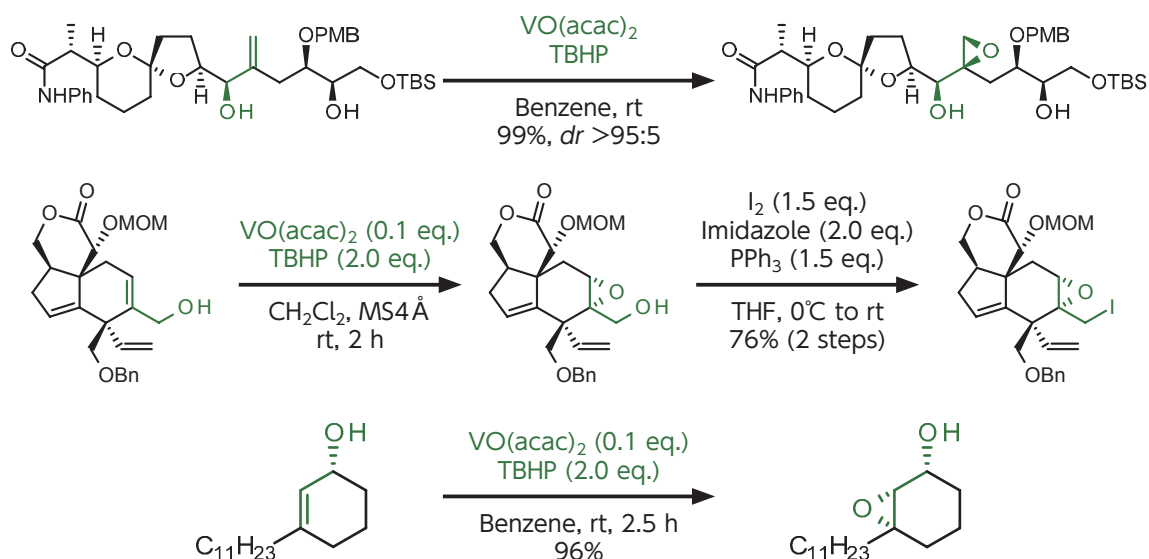
エポキシ化反応

バナジウム錯体^[a]

- 遷移金属触媒中(一般にVやMo)、ヒドロペルオキシドと反応させることでアリールアルコールの二重結合をエポキシ化
- アルコールに不斉点が存在する場合アルコールに対してシスの立体配置が優先して得られる

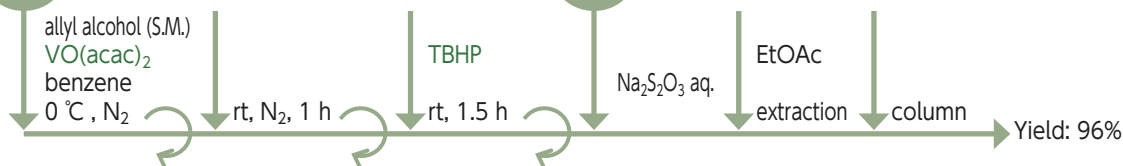


反応例^{[a],[b]}




反応

精製



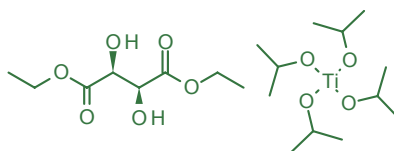
参考文献

- [a] Sharpless, K. B., and Michaelson, R. C. : *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6136 (1973).
 [b] Evans, D. A., Rajapakse, H. A. and Stenkamp D. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4569 (2002).
 [c] Ogura, A., Yamada, K., Yokoshima, S. and Fukuyama, T. : *Org. Lett.*, **14**, 1632 (2012).
 [d] Kita, Y., Matsuda, S., Fujii, E., Horai, M., Hata, K. and Fujioka, H. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5857 (2005).

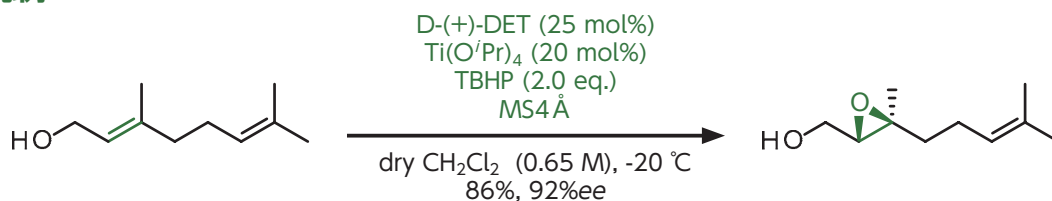
| コード | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--|--------|-----------|
| 558-16801 | バナジウム(IV) ビス(アセチルアセトナト)オキシド [VO(acac) ₂] | 50 g | 17,600 |
| 554-16803 | | 250 g | 40,600 |
| 026-13451 | 70% <i>t</i> -ブチルヒドロペルオキシド溶液  | 100 mL | 5,700 |
| 028-13455 | | 500 mL | 14,500 |

香月-Sharpless 不斉エポキシ化

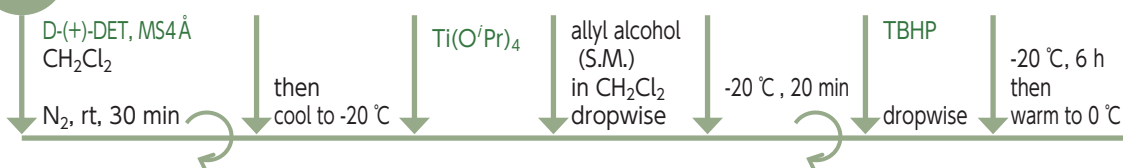
- アリルアルコールのエナントチオ選択的なエポキシ化反応
- 光学活性な酒石酸ジエステルとチタンアルコキシド、TBHPを用いる
- 反応系にモレキュラシーブス添加する条件が一般的



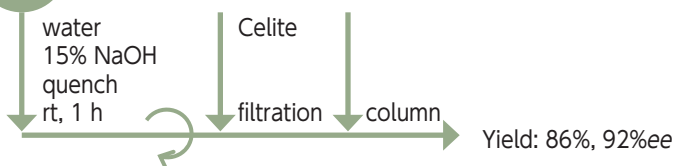
反応例^[a]



反応



精製



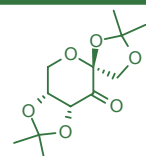
〈参考文献〉

[a] Kumar, V. P. and Chandrasekhar, S. : *Org. Lett.*, **15**, 3610 (2013).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|------------------------------------|--------|-----------|
| 325-63682 | D-酒石酸ジエチル 危 | 25 g | 8,200 |
| 323-63683 | | 250 g | 47,400 |
| 047-07172 | L(+)-酒石酸ジエチル 危 | 25 g | 2,900 |
| 205-08172 | チタンテトライソプロポキシド 危 | 25 mL | 1,300 |
| 207-08176 | | 500 mL | 4,100 |
| 026-13451 | 70% <i>t</i> -ブチルヒドロペルオキシド溶液 Ref 危 | 100 mL | 5,700 |
| 028-13455 | | 500 mL | 14,500 |
| 130-08655 | モレキュラシーブス 4A 1/8 | 500 g | 3,250 |

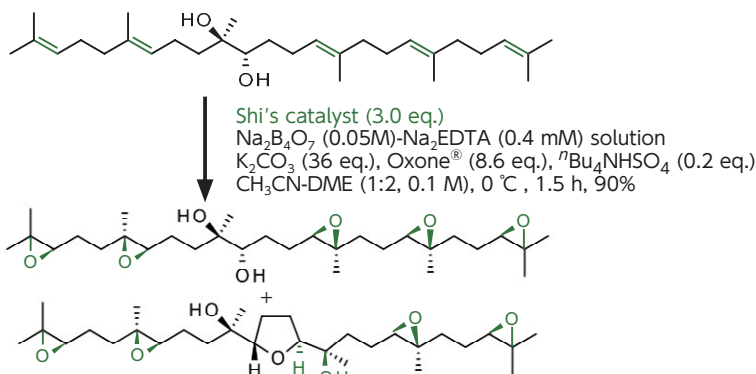
Shi不斉エポキシ化

- アルケンの不斉エポキシ化反応
- D-フルクトース由来の光学活性な触媒とOxone®を用いる反応
- フルクトース誘導体をOxone®によりジオキシラン活性種を形成
- pH = 10.5程度が最適といわれる



Shi's catalyst

反応例^[a]



反応

alkene (S.M.)
 Shi's catalyst
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Na_2EDTA
 solution
 $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$
 CH_3CN :DME
 0 °C

Oxone® in Na_2EDTA aq.
 K_2CO_3 in water

精製

EtOAc
 water

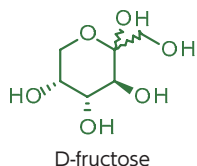
brine

Na_2SO_4

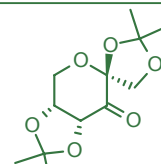
shortpad
 column

Yield : 90%
 (contain two products)

〈Shi触媒合成方法^[b]〉



- dimethoxypropane (0.6 eq.)
 70% HClO_4 (0.5 eq.), acetone (0.28 M)
 0 °C to rt, 6 h
- PDC (0.73 eq.), Ac_2O (3.4 eq.)
 CH_2Cl_2 (0.18 M), reflux, 6 h



Shi's catalyst
 (2 steps 58%)

〈参考文献〉

- [a] Yang, P., Li, P. F., Qu, J. and Tang, L. F. : *Org. Lett.*, **14**, 3932 (2012).
 [b] Perali, R. S., Mandava, S. and Bandi, R. : *Tetrahedron*, **67**, 4031 (2011).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|---------------------------|--------|-----------|
| 123-02762 | D(-)-フルクトース | 25 g | 1,300 |
| 127-02765 | | 500 g | 3,300 |
| 042-06963 | 2,2-ジメトキシプロパン 〔危〕 | 25 mL | 1,950 |
| 046-06966 | | 500 mL | 6,700 |
| 166-00713 | 過塩素酸 (60.0~62.0 w/w%) 〔危〕 | 100 g | 3,000 |
| 162-00715 | | 500 g | 3,950 |
| 353-24442 | ニクロム酸ピリジニウム 劇-III | 25 g | 3,400 |
| 357-24445 | | 500 g | 18,300 |

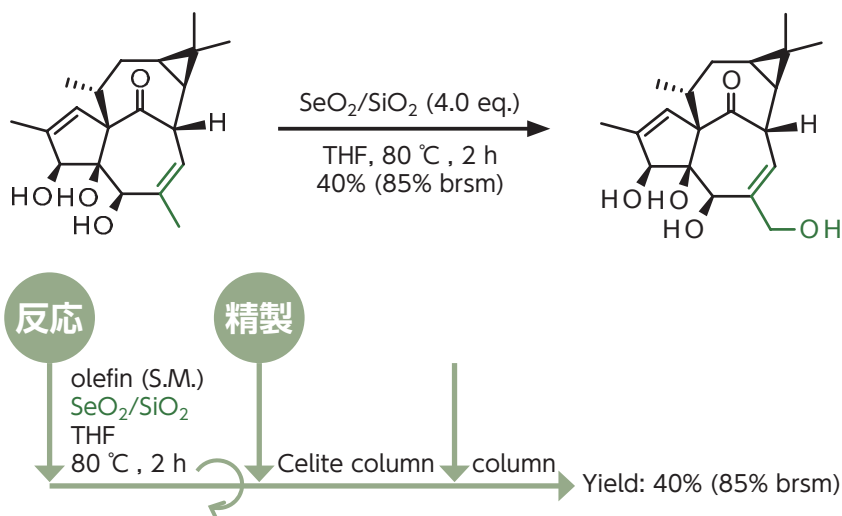
アリル位のヒドロキシル化

セレン 酸化

- 二酸化セレンによりアリル位C-H結合を酸化することで、アリルアルコールを得ることが可能
- 再酸化剤として*t*-ブチルヒドロペルオキシド(TBHP)を用いることで二酸化セレンの使用量の削減が可能



反応例^[a]



〈参考文献〉

[a] Nickel, A., Maruyama, T., Tang, H., Murphy, P. D., Greene, B., Yusuff, N. and Wood, J. L. : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16300 (2004).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|---|--------|-----------|
| 196-00353 | 二酸化セレン 毒I | 5 g | 3,800 |
| 198-00352 | | 25 g | 4,200 |
| 190-00351 | | 250 g | 14,000 |
| 026-13451 | 70% <i>t</i> -ブチルヒドロペルオキシド溶液 Ref° 危 | 100 mL | 5,700 |
| 028-13455 | | 500 mL | 14,500 |

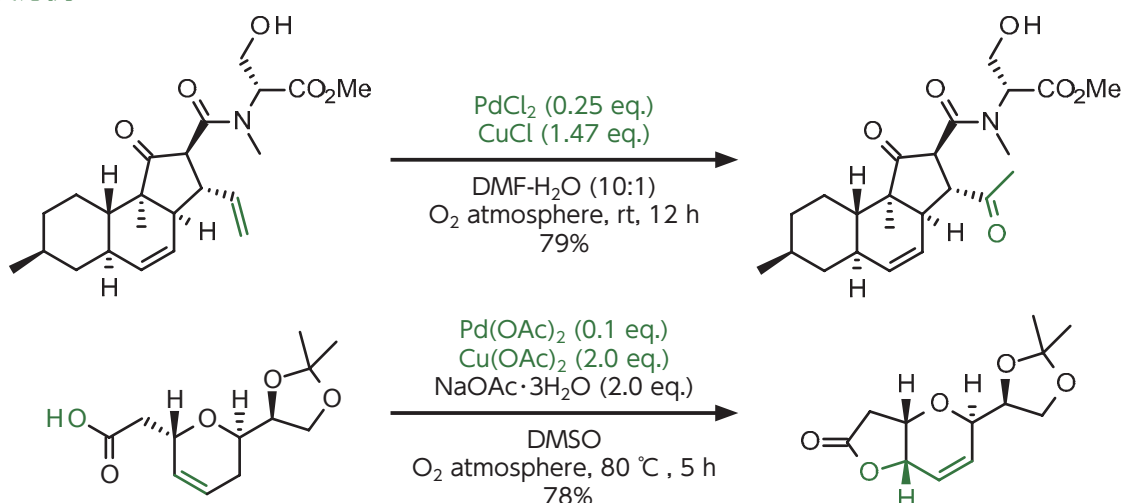
アルケンのカルボニル化

Wacker 酸化

- 一般にPdCl₂およびCuCl₂を用い、酸素雰囲気下で末端アルケンを酸化
- 反応条件は非常に温和で、内部アルケンがほとんど酸化されない
- 反応系内において、塩酸が発生
- 水以外の求核剤の存在下で行う反応をWacker型酸化と呼び、分子内環化などに利用される^[b]

Pd(II), Cu(II), O₂

反応例^{[a],[b]}



その他

反応

allyl compound (S.M.)

PdCl₂, CuCl

DMF, H₂O

rt

O₂
bubbled

rt, 30 min

stirred
under O₂
atmosphere

rt, 12 h

精製

Celite column

column

Yield: 79%

〈参考文献〉

[a] Deng, J., Zhu, B., Lu, Z., Yu, H. and Li, A. : *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 920 (2012).

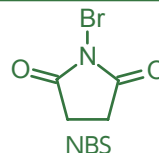
[b] Panarese, J. D. and Waters, S. P. : *Org. Lett.*, **11**, 5086 (2009).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--------------|-------|-----------|
| 162-24711 | 塩化パラジウム(II) | 1 g | 8,700 |
| 168-24713 | | 5 g | 28,000 |
| 160-24712 | | 25 g | 120,000 |
| 039-04152 | 塩化銅(I) 劇-III | 25 g | 1,650 |
| 031-04151 | | 100 g | 3,800 |
| 033-04155 | | 500 g | 5,100 |

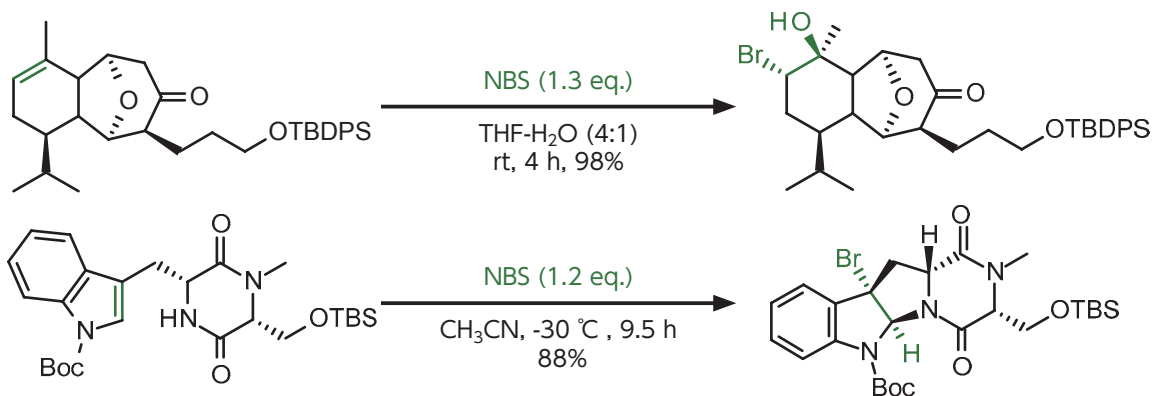
ブロモヒドリン, エポキシド化

NBS 酸化

- オレフィンに対してNBSを反応させることで、ブロモヒドリンもしくは、エポキシドが得られる
- 求核剤と共に反応させることで分子内もしくは分子間反応も可能

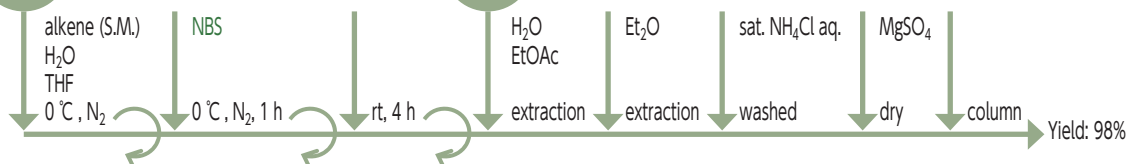


反応例^{[a], [b]}



反応

精製



〈参考文献〉

[a] Molander, G. A., Czako, B. and St. Jean, Jr., D. J. : *J. Org. Chem.*, **71**, 1172 (2006).

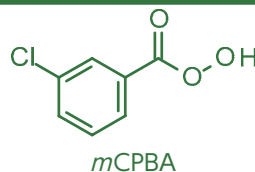
[b] Iwasa, E., Hamashima, Y., Fujishiro, S., Higuchi, E., Ito, A., Yoshida, M. and Sodeoka, M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4078 (2010).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--------------|-------|-----------|
| 021-07232 | N-ブロモスクシンイミド | 25 g | 1,500 |
| 023-07231 | | 100 g | 3,050 |
| 025-07235 | | 500 g | 8,000 |

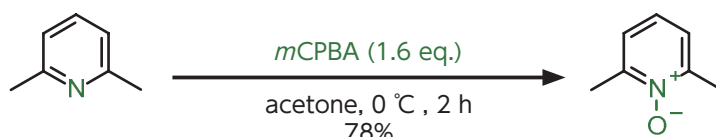
N-オキシド化

特 長

- アミン類は*m*CPBAなどの酸化剤と反応することで、*N*-オキシド体を与える
- 複素環アミンの酸化に、メチルトリオキソレニウム(VII) / UHPなどが有効^[a]

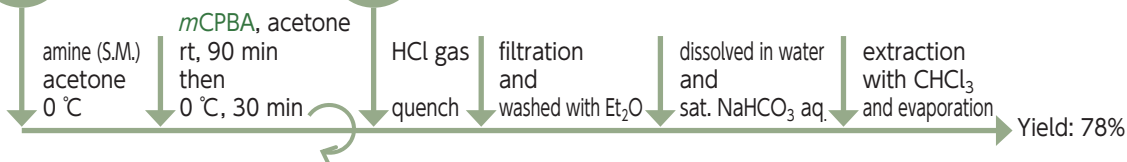


反応例^[b]



反応

精製



〈参考文献〉

[a] Goti, A., Cardona, F. and Soldaini, G. : *Org. Synth.*, **81**, 204 (2005).

[b] AmrollahiBiyouki, M. A., J. Smith, R. A., Bedford, J. J. and Leader, J. P. : *Synthetic Comm.*, **28**, 3817 (1998).

その他

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--|-------|-----------|
| 031-17282 | <i>m</i> -クロロ過安息香酸 (水分含有) (<i>m</i> CPBA) Ref 危 | 25 g | 5,900 |
| 033-17281 | | 100 g | 13,500 |
| 035-17285 | | 500 g | 53,000 |

N-オキシド化合物

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|---|-------|-----------|
| 044-33011 | 2,6-ジクロロピリジン <i>N</i> -オキシド Ref | 5 g | 8,000 |
| 042-33012 | | 25 g | 25,000 |
| 164-18982 | ピリジン <i>N</i> -オキシド | 25 g | 5,200 |
| 166-18981 | | 100 g | 11,000 |
| 148-05852 | ニコチン酸 <i>N</i> -オキシド Ref | 25 g | 1,700 |
| 048-33151 | 2,6-ジメチルピリジン <i>N</i> -オキシド 危 | 5 g | 5,000 |
| 046-33152 | | 25 g | 12,000 |
| 044-33153 | | 100 g | 36,000 |
| 147-03421 | 4-ニトロキノリン 1-オキシド Ref | 1 g | 13,000 |
| 138-09511 | 2-メチル-4-ニトロピリジン1-オキシド Ref 危 | 5 g | 26,000 |
| 326-21092 | 4-メチルモルホリン <i>N</i> -オキシド Ref | 25 g | 9,600 |
| 324-21093 | | 100 g | 19,000 |

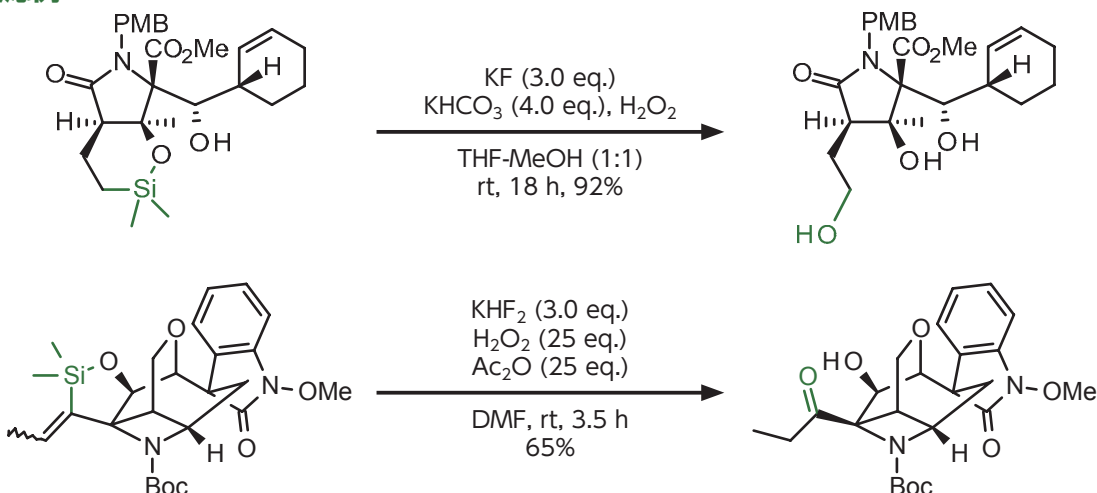
C-Si結合のC-OH化反応

Tamao-Fleming 反応

- C-Si結合に対して、フッ素存在下H₂O₂と反応することで、C-O結合が生成
- 反応は立体特異的に進行し、C-Si結合の立体構造が保持される
- ケイ素上の置換基は様々なバリエーションがあり、それぞれ反応性が異なる



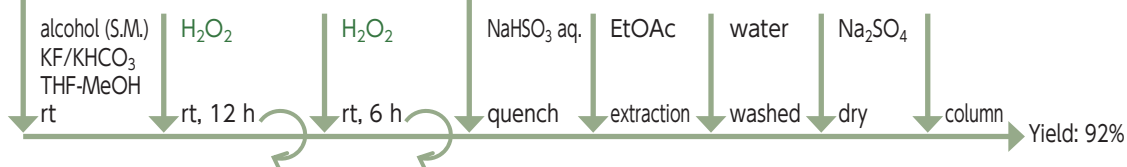
反応例^{[a], [b]}



その他

反応

精製



〈参考文献〉

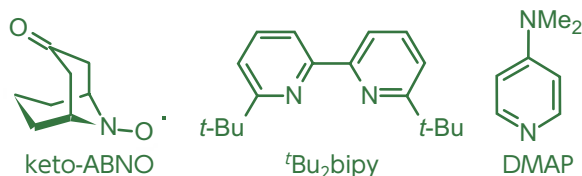
- [a] Reddy, L. R., Saravanan, P. and Corey, E. J. : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6230 (2004).
 [b] Diethelm, S. and Carreira, E. M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8500 (2013).

| コードNo. | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|---------|--------|-----------|
| 081-04215 | 過酸化水素 Ⅱ | 500 mL | 1,150 |
| 165-03762 | フッ化カリウム | 25 g | 2,200 |
| 167-03761 | | 100 g | 3,700 |
| 169-03765 | | 500 g | 7,900 |

アミン酸化

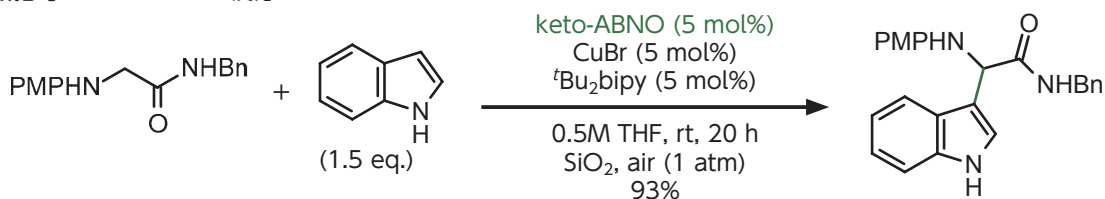
keto-ABNO酸化

- アミンの酸化反応が可能
- 環境負荷の少ない空気酸化反応も可能

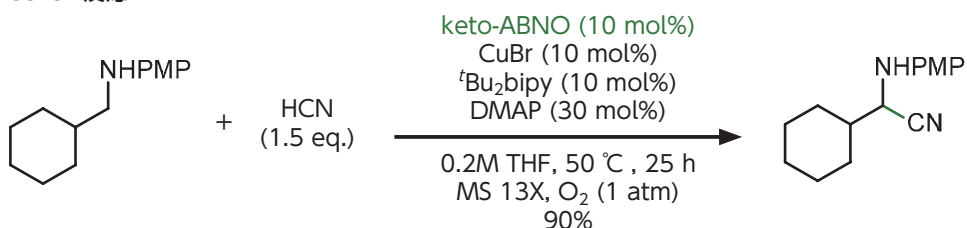


反応例^[a]

酸化的 *Friedel-Crafts* 反応

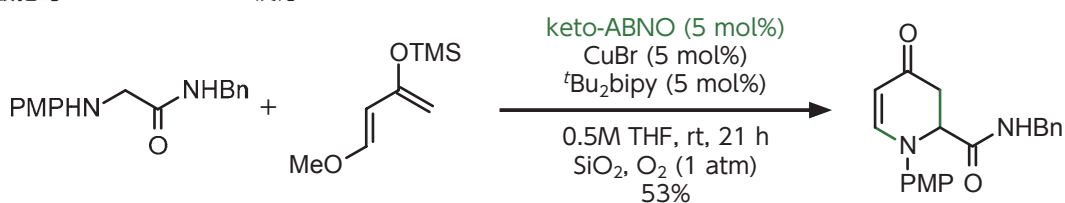


酸化的 *Strecker* 反応



¹⁾ HCN was generated by premixing of TMSCN and $t\text{BuOH}$.

酸化的 *aza-Diels-Alder* 反応



反応

keto-ABNO, $t\text{Bu}_2\text{bipy}$
CuBr, THF

rt, Ar, 1 h

amine (S.M.)
indole, SiO₂

air
rt, 20 h

精製

short pad on
alumina
column




column

Yield: 93%

〈参考文献〉

[a] Sonobe, T., Oisaki, K. and Kanai, M. : *Chem. Sci.*, **3**, 3249 (2012).

その他

| コード | 品名 | 容量 | 希望納入価格(円) |
|-----------|--|--------|-----------|
| 016-25001 | keto-ABNO*  | 100 mg | 8,000 |
| 012-25003 | | 1 g | 42,000 |
| 041-33261 | 6,6'-ジ- <i>t</i> -ブチル-2,2'-ビピリジル 【 <i>t</i> Bu ₂ bipy】 | 100 mg | 7,000 |
| 047-33263 | | 1 g | 35,000 |
| 044-19211 | 4-ジメチルアミノピリジン 【DMAP】 | 5 g | 1,900 |
| 042-19212 | | 25 g | 4,300 |
| 040-19213 | | 100 g | 13,800 |
| 046-19215 | | 500 g | 36,000 |
| 034-19112 | 臭化銅(I)  -III | 25 g | 2,150 |
| 038-19115 | | 500 g | 9,000 |
| 039-12881 | 臭化銅(I), 99.9%  -III | 10 g | 3,000 |
| 037-12882 | | 25 g | 5,700 |

*アルコールの酸化触媒としてのketo-ABNOの使用に関しては、特許第4803074号(日産化学工業株式会社)が存在します。

本カタログは当社で販売している酸化剤関連試薬を中心に掲載しております。
この他にも当社では、有機合成関連製品を多数取扱っております。

Re

2

…2～10℃保存

F

…-20℃保存

-80

…-80℃保存

表示が無い場合は室温保存です。

特定

毒物

…特定毒物

毒物

…I

毒物

…II

劇物

…I

劇物

…II

劇物

…III

劇物

…劇物

毒薬

…毒薬

劇薬

…劇薬

危険物

…危険物

向精神薬

…向精神薬

特定麻薬向精神薬原料

…特定麻薬向精神薬原料

第1

…化審法 第一種特定化学物質

第2

…化審法 第二種特定化学物質

化禁1

…化学兵器禁止法 第一種指定物質

化禁2

…化学兵器禁止法 第二種指定物質

カルタヘナ

…カルタヘナ法

覚せい剤取締法…「覚せい剤原料研究者又は取扱者」の免許を取得して、ご購入に際しては、譲受証及び譲渡証による受け渡しが必要となります。

国民保護法…生物・毒薬兵器の製造、使用防止のため、「毒薬等」を試験研究用に使用することを確認する証を頂戴しております。

上記以外の法律及び最新情報は、siyaku.com (<http://www.siyaku.com/>) をご参照ください。

収載されている試薬は、試験・研究の目的にのみ使用されるものであり、「医薬品」、「食品」、「家庭用品」などとしては使用できません。
希望納入価格は本体価格であり消費税などが含まれておりません。
掲載内容は、2018年3月時点での情報です。上記以外の法律および最新情報は、siyaku.com (<http://www.siyaku.com/>) をご参照下さい。

富士フイルム 和光純薬株式会社

本 社 〒540-8605 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 TEL: 06-6203-3741 (代表)
東京本店 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町二丁目4番1号 TEL: 03-3270-8571 (代表)

- 九州営業所
- 中国営業所
- 東海営業所
- 横浜営業所
- 筑波営業所
- 東北営業所
- 北海道営業所



フリーダイヤル 0120-052-099
フリーファックス 0120-052-806
試薬URL: <https://labchem.wako-chem.com.jp>

■ FUJIFILM Wako Chemicals U.S.A. Corporation 1600 Bellwood Road, Richmond, VA 23237, USA
TEL: +1-804-714-1920 FAX: +1-804-271-7791

■ FUJIFILM Wako Chemicals Europe GmbH Fuggerstraße 12, 41468 Neuss, Germany
TEL: +49-2131-311-0 FAX: +49-2131-311-100

Online Catalog: www.e-reagent.com