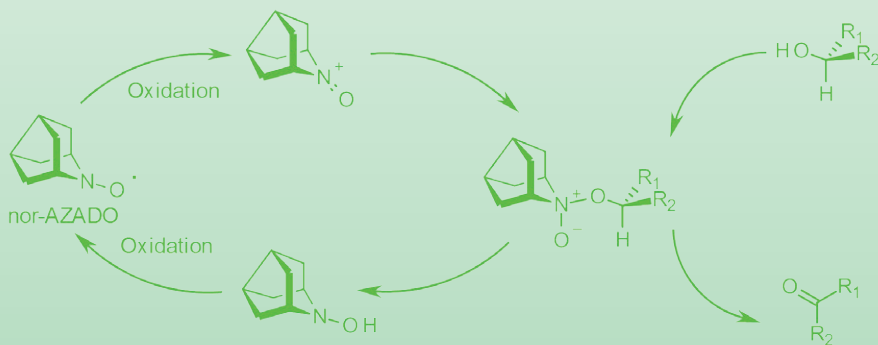
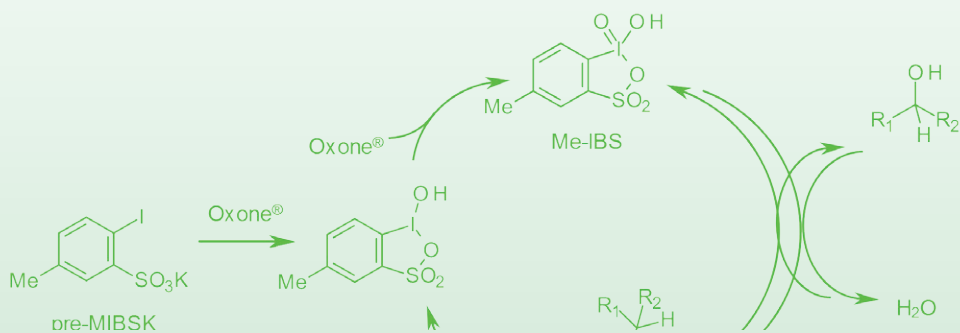


# 有機合成用

# 酸化剤

第4版



# 目次

## アルコール酸化

- ・ ニトロキシラジカル酸化…………… p.4
- ・ 超原子価ヨウ素酸化…………… p.7
- ・ DMSO/DMS酸化 …………… p.9
- ・ クロム酸酸化…………… p.13
- ・ 金属アルコキシドによる酸化…………… p.16
- ・ マンガン酸酸化…………… p.17
- ・ モリブデン酸酸化…………… p.19

## ジオール・エポキシド・ラクトン化

- ・ ジヒドロキシ化反応…………… p.21
- ・ エポキシド,ラクトン化反応 …………… p.23
- ・ スピロラクトン化反応…………… p.25
- ・ エポキシ化反応…………… p.27

## その他

- ・ アリル位のヒドロキシ化…………… p.30
- ・ アルケンのカルボニル化…………… p.31
- ・ ブロモヒドリン,エポキシド化 …………… p.32
- ・ *N*-オキシド化 …………… p.33
- ・ C-Si結合のC-OH化反応 …………… p.34
- ・ アミン酸化…………… p.35

## 略語一覽

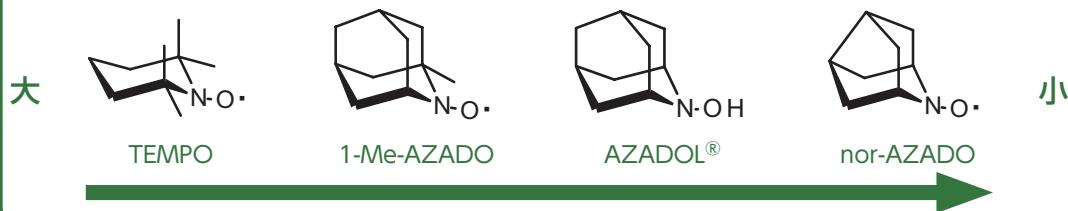
acac	acetylacetone
DCAA	dichloroacetic acid
DCC	dicyclohexyl carbodiimide
DET	diethyltartrate
DHQ	dihydro guinne
DIPEA	diisopropylethylamine
DMAP	<i>N,N</i> -dimethyl-4-aminopyridine
DME	dimethoxyethane
DMP	Dess-Martin Periodinane
DMSO	dimethylsulfoxide
EDCI	1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide 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	<sup>t</sup> butyldiphenylsilyl
TBHP	<sup>t</sup> butyl hydroperoxide
TBS	<sup>t</sup> 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

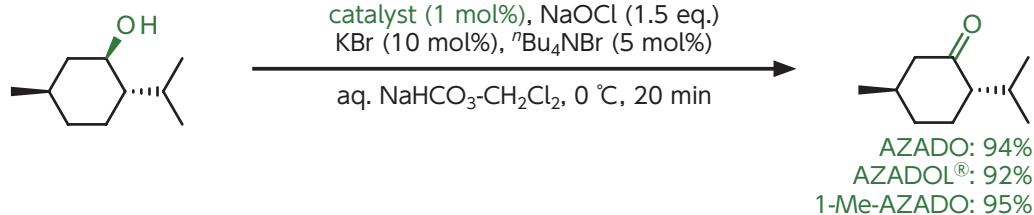
## TEMPO / AZADOシリーズ

- 超高活性のアルコール酸化触媒 (TEMPOの20倍以上の活性)<sup>[a],[b],[c]</sup>
- 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

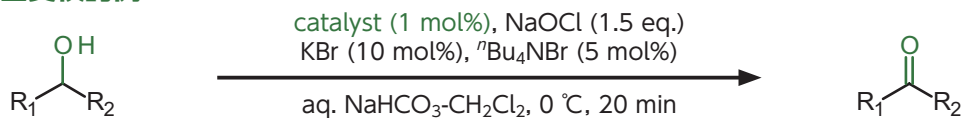
### 反応点近傍の立体障害

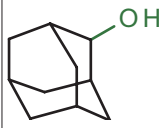
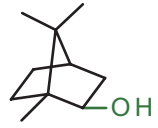
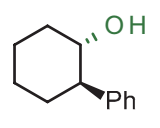
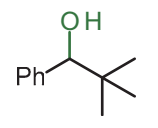
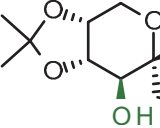
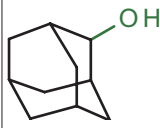
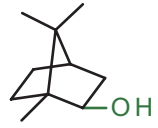
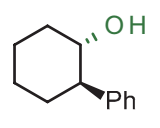
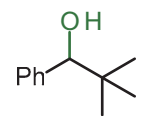
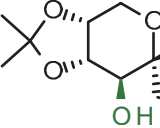


### 触媒別活性検討例



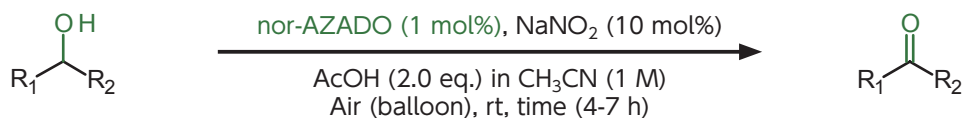
### モデル基質検討例<sup>[d]</sup>



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<sup>[e]</sup>



Product	Yield (%)
	98
	96
	95
	99
	90

反応

alcohol (S.M.), nor-AZADO  
AcOH, NaNO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN

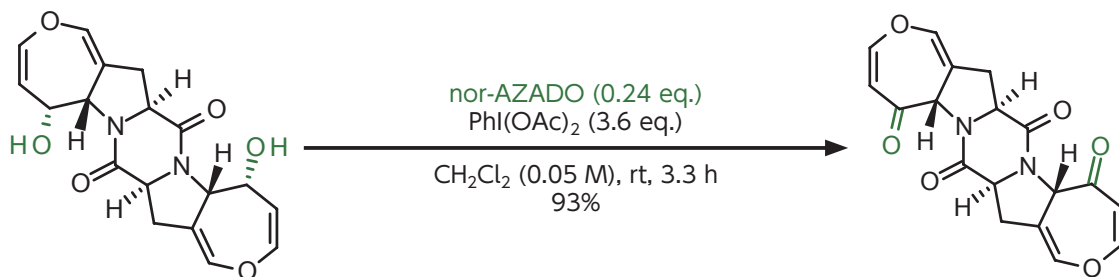
Air, rt, 4-7 h

精製

sat. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ↓ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ↓  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extraction ↓ dry ↓ column

Yield: 90 - 99%

## nor-AZADO 天然物合成への応用例<sup>[f]</sup>



### 〈参考文献〉

- [a] Iwabuchi, Y. :*Chem. Pharm. Bull.*, **61**, 1197 (2013).  
 [b] 岩淵好治 : *Wako Organic Square*, **45**, 2 (2013).  
 [c] 笹野裕介, 岩淵好治 : *和光純薬時報*., **91**(3), 14 (2023).  
 [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	2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ, ラジカル (TEMPO) <sup>Ref</sup> [商]	5 g	7,350
207-19502		25 g	22,000
205-19503		100 g	71,500
087-09991	4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1- ピペリジニルオキシ, ラジカル (4-OH-TEMPO)	5 g	8,800
085-09992		25 g	23,100
010-24921	AZADOL <sup>®</sup> <sup>Ref</sup>	100 mg	5,150
016-24923		1 g	15,400
014-24924		5 g	52,800
016-24984	nor-AZADO <sup>Ref</sup>	1 g	14,000
012-24986		5 g	47,000
010-24982		100 g	照会

AZADOL<sup>®</sup>は日産化学株式会社の登録商標です。

## 次亜塩素酸ナトリウム・五水和物 結晶タイプ

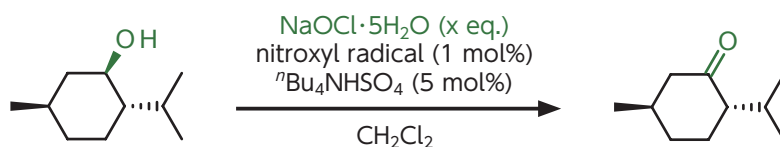
- 通常 (5.0% 溶液) の約8倍以上の濃度 (有効塩素39.0%以上)
- 溶液品と比べ、安定
- 結晶タイプのため保管の際の省スペース化が可能



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<sup>[a]</sup>

Catalyst	NaOCl·5H <sub>2</sub> 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

alcohol (S.M.)  
nitroxyl radical  
<sup>t</sup>Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

NaOCl · 5H<sub>2</sub>O  
as solid  
Temp, Time

## 精製

aq. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extraction

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
dry

column

## 〈参考文献〉

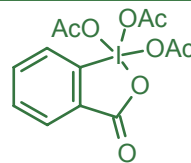
[a] Okada, T., Asawa, T., Sugiyama, Y., Kirihara, M., Iwai, T. and Kimura, Y. : *Synlett.*, **25**, 596 (2014).

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	25 g	2,650
199-17215		500 g	5,050
197-02206	次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素(Cl):5.0+%)	500 mL	920
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	3,150
209-09731		100 g	7,500
201-09735		500 g	29,700

# 超原子価ヨウ素酸化

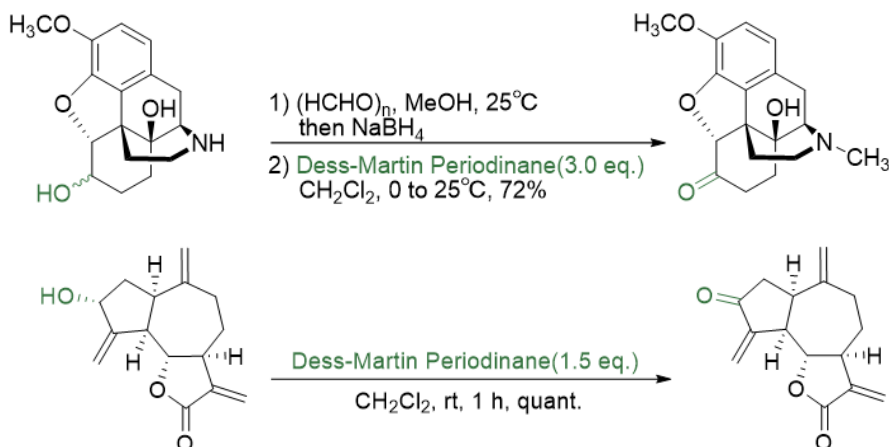
## Dess-Martin酸化

- 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<sup>[a],[b]</sup>



### 反応

DMP  
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
dropwise

rt, 1 h

$\text{NaOH}$  aq.

rt, 15 min

### 精製

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
 $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{NaCl}$  aq.  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$

extraction

column

Yield : quant

### 〈参考文献〉

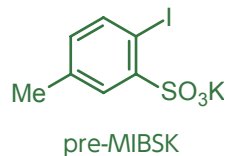
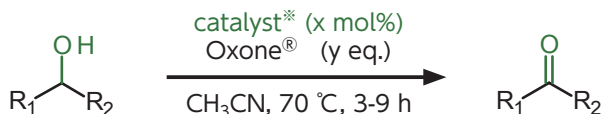
[a] Zhong, W. et al.: *Org. Chem. Front.*, 9, 2322(2022).

[b] Tang, Y and Zeng, Z., Li, W., Chen, Yuwen.: *Scientific Reports.*, 8, 8807(2018)

コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
046-34931	デス-マーチンペルヨージナン (DMP) $\text{F}^\circ$	5 g	15,000
044-34932		25 g	55,000
159-02201	オキソン <sup>®</sup> 一過硫酸塩化合物	100 g	4,600
155-02203		1 kg	8,450

## pre-MIBSK

- 超原子価ヨウ素のアルコール酸化触媒<sup>[c]</sup>
- 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<sup>®</sup> の添加量で制御が可能
- 反応後は Oxone<sup>®</sup> をフィルター濾過後、カラム処理

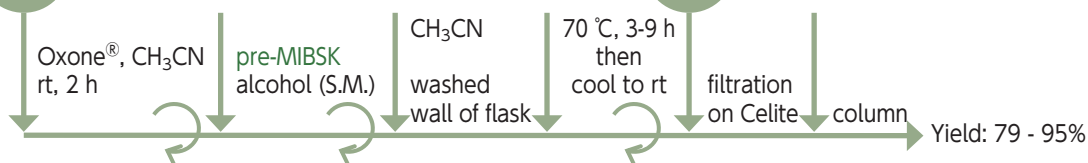
反応例<sup>[c],[d]</sup>

Ketone	Aldehyde			
x=1, y=0.6 88%	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=2, y=0.8 89%	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).

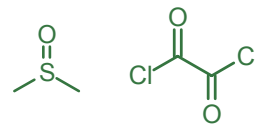
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
163-25743	2-ヨード-5-メチルベンゼンスルホン酸カリウム (pre-MIBSK) <sup>Ref</sup>	1 g	8,050
161-25744		5 g	23,100
159-02201	オキソン <sup>®</sup> 一過硫酸塩化合物	100 g	4,600
155-02203		1 kg	8,450



# DMSO/DMS 酸化

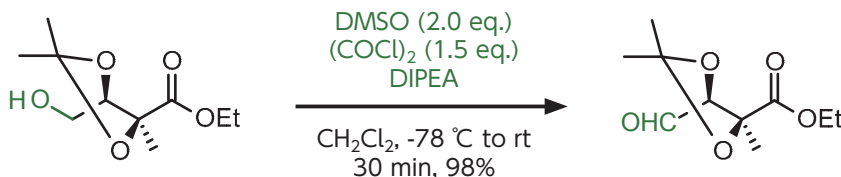
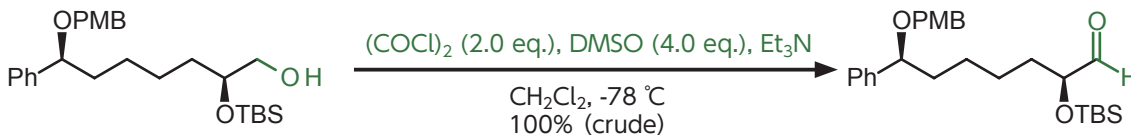
## Swern 酸化

- 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<sup>[a]</sup>
- 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

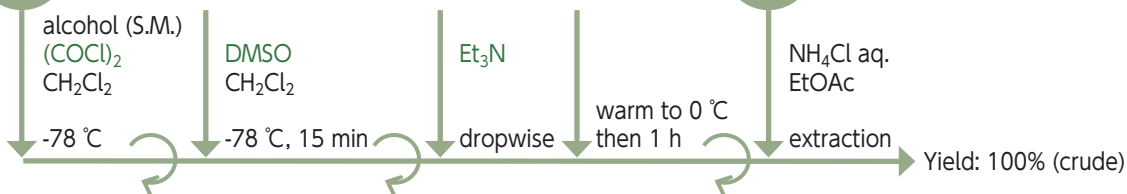


DMSO, (COCl)<sub>2</sub>, Base

## 反応例<sup>[b],[c]</sup>



## 反応



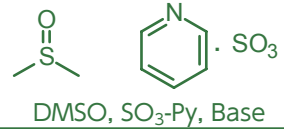
## 精製

## 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。

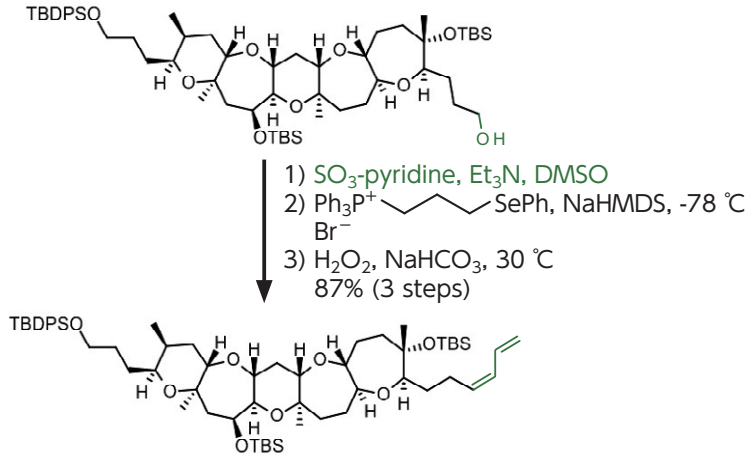
## Parikh-Doering 酸化

- DMSOとSO<sub>3</sub>-Py錯体を反応系に使用
- 室温で反応が進行



### 反応例<sup>[d]</sup>

アルコールの酸化



### 反応

alcohol (S.M.)  
 DMSO  
 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 0 °C

SO<sub>3</sub>-pyridine  
 Et<sub>3</sub>N  
 rt, 1 h

### 精製

NH<sub>4</sub>Cl aq.  
 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

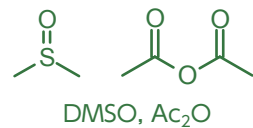
extraction

column

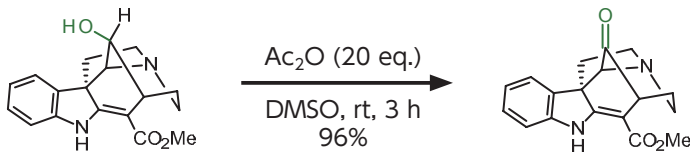
3 steps  
 Yield: 87%

## 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<sup>[e]</sup>



### 反応

alcohol (S.M.)  
 Ac<sub>2</sub>O  
 dry DMSO  
 rt, 3 h

### 精製

EtOAc  
 NaHCO<sub>3</sub> aq.

rt, 1 h  
 hydrolyze excess Ac<sub>2</sub>O

EtOAc

extraction × 4

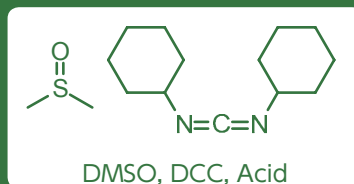
MgSO<sub>4</sub>

dry

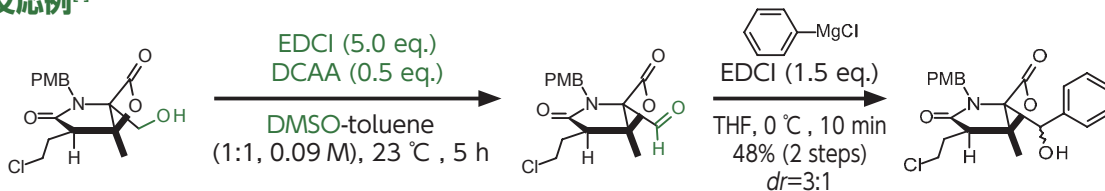
Yield: 96%

## 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<sup>[f]</sup>



### 反応

alcohol (S.M.)  
DMSO  
toluene

EDCI DCAA

rt, 5 h

### 反応2

Next step  
Grignard reaction

### 精製

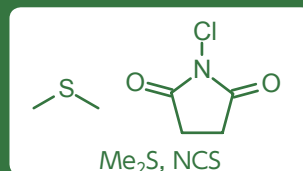
sat. NH<sub>4</sub>Cl  
ether

extraction column

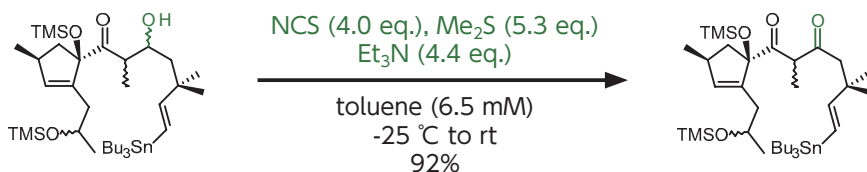
Yield: 48% (2 steps)

## Corey-Kim 酸化

- ジメチルスルフィドとN-クロソ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
- アリルアルコールに用いた場合にはアリルクロリドが得られる<sup>[g]</sup>
- 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<sup>[h]</sup>



### 反応

NCS, toluene

Me<sub>2</sub>S

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

Et<sub>3</sub>N

-25 °C, 3 h dropwise

ether  
H<sub>2</sub>O

### 精製

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	1,530
043-07216		500 mL	2,500
043-07211		3 L	9,000
041-07217		18 kg	照 会
155-01642	二塩化オキサリル (COCl) <sub>2</sub> [Ref]	25 mL	4,100
157-01641		100 mL	9,500
159-01645		500 mL	30,000
208-02643	トリエチルアミン [危]	25 mL	1,000
202-02641		100 mL	1,500
202-02646		500 mL	2,300
208-02648		14 kg	照 会

## 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 <sub>3</sub> -Py)	25 g	4,900
323-43185		500 g	33,500

## 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	1,600
011-00276		500 mL	2,000
011-00271		3 L	9,250

## 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] [危]	25 g	2,200
042-01681		100 g	4,750
044-01685		500 g	15,400
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	7,300
346-03632		25 g	25,100
344-03633		100 g	74,400

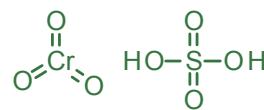
## Corey-Kim 酸化

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	2,750
136-05916		500 mL	10,500
354-13862	<i>N</i> -クロロこはく酸イミド	25 g	3,600
358-13865		500 g	13,600
040-28581	ドデシルメチルスルフィド [Ref] [危]	10 g	6,750

# クロム酸化

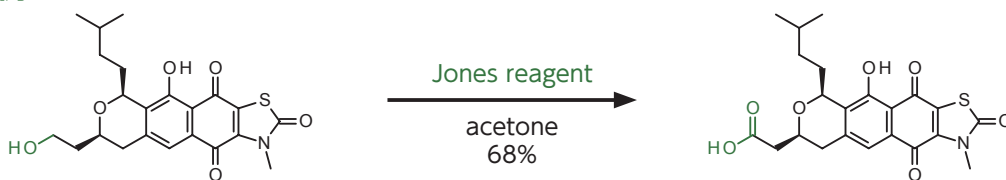
## Jones 酸化

- 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



CrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.

### 反応例<sup>[a]</sup>



#### 反応

alcohol (S.M.)  
acetone

rt

Jones reagent  
a deep orange color  
persisted  
dropwise

#### 精製

water  
EtOAc

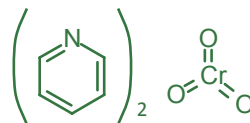
extraction

short pad  
column

Yield: 68%

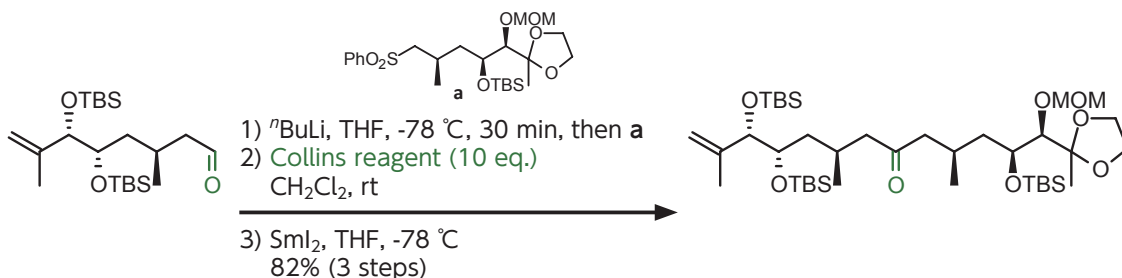
## Collins 酸化

- 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



CrO<sub>3</sub> · 2Py

### 反応例<sup>[b]</sup>



#### 反応

alcohol (S.M.)  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

0 °C

Collins reagent

1 h, rt

#### 精製

aq. CuSO<sub>4</sub>  
brine

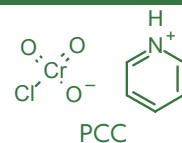
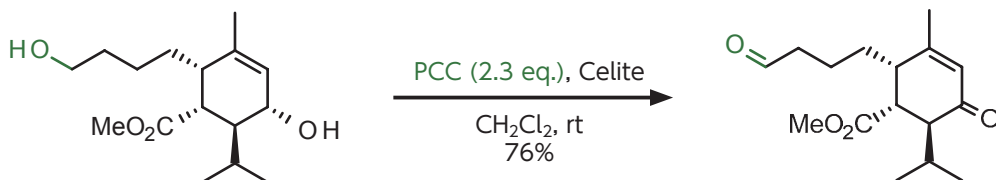
extraction

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<sup>[c]</sup>

## 反応

alcohol (S.M.)  
Celite  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
0 °C

PCC

30 min

SiO<sub>2</sub>

2 h, rt

## 精製

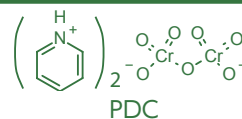
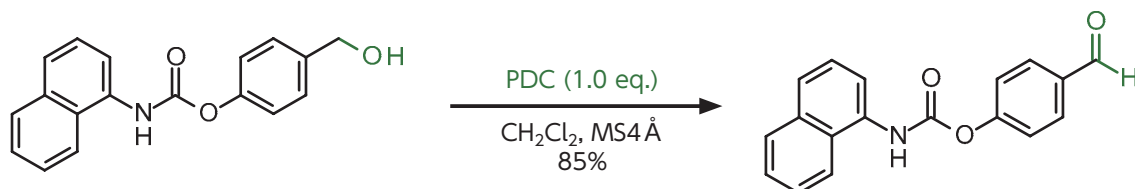
evaporation

direct loaded  
on a silicagel column

Yield: 76%

PDC 酸化<sup>[d]</sup>

- 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<sup>[d]</sup>

## 反応

alcohol (S.M.)  
MS4 Å  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

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)
037-03232	酸化クロム(VI) 劇-II 危	25 g	3,400
039-03231		100 g	5,700
031-03235		500 g	9,150
192-04696	硫酸 劇-II	500 mL	980

## Collins 酸化

コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
037-03232	酸化クロム(VI) 劇-II 危	25 g	3,400
039-03231		100 g	5,700
031-03235		500 g	9,150
164-05312	ピリジン 危	25 mL	1,210
162-05313		100 mL	1,490
166-05316		500 mL	3,310
166-05311		3 L	14,700

## 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	4,500
167-25763		50 g	9,450

## 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	5,000
357-24445		500 g	42,000

# 金属アルコキシドによる酸化

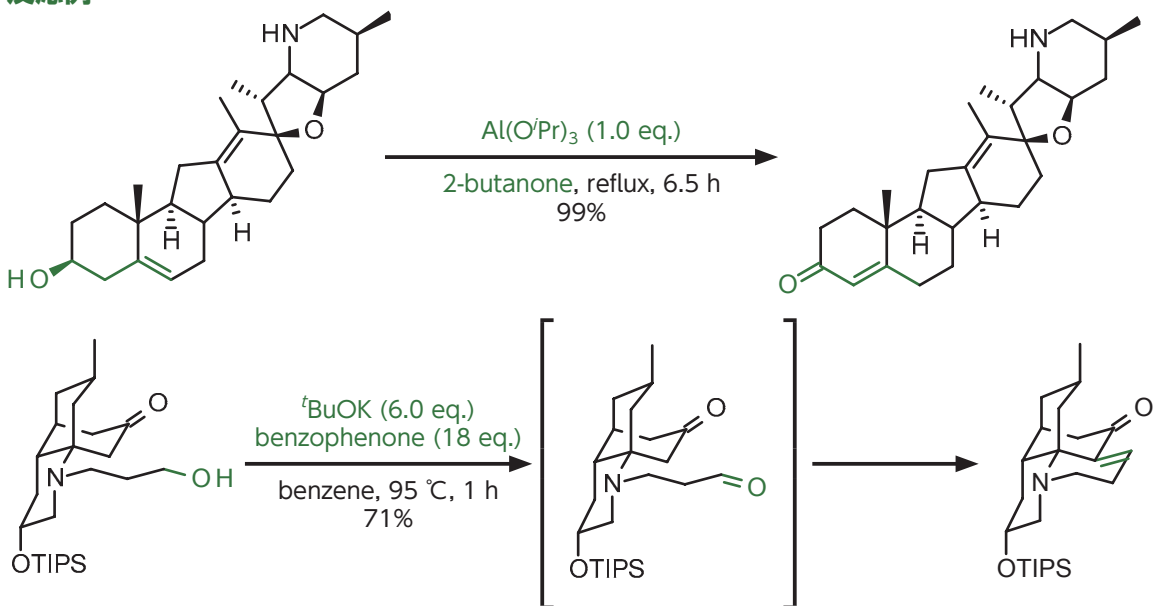
## Oppenauer 酸化

- 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

アルコールの酸化

### 反応例<sup>[a],[b]</sup>



反応

精製

alcohol (S.M.)  
 $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$   
2-butanone

reflux, 6.5 h

EtOAc  
sat. sodium potassium  
tartrate

rt, 30 min

1M NaOH  
and  
extraction

$\text{Na}_2\text{SO}_4$

dry

Yield: 99%

### 〈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 <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">危</span>	25 g	4,880
016-16015		500 g	8,590

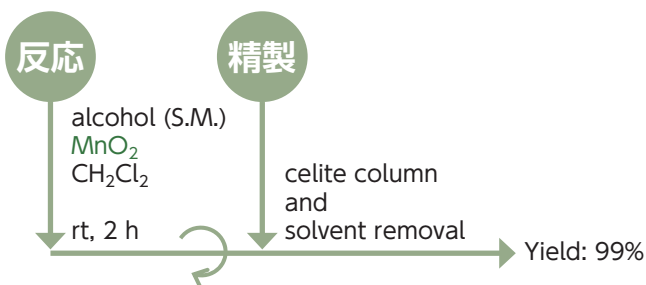
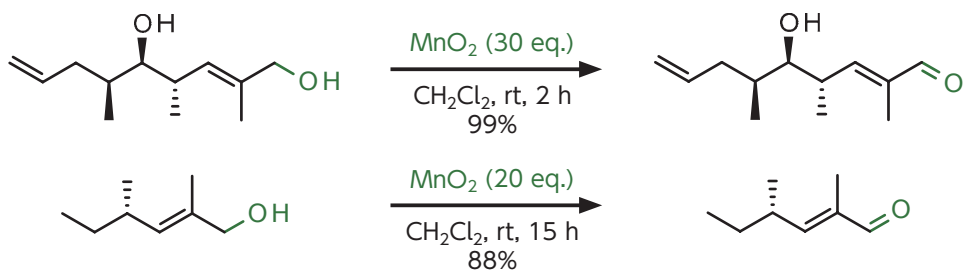


# マンガン酸酸化

## 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<sup>[a],[b]</sup>



### <参考文献>

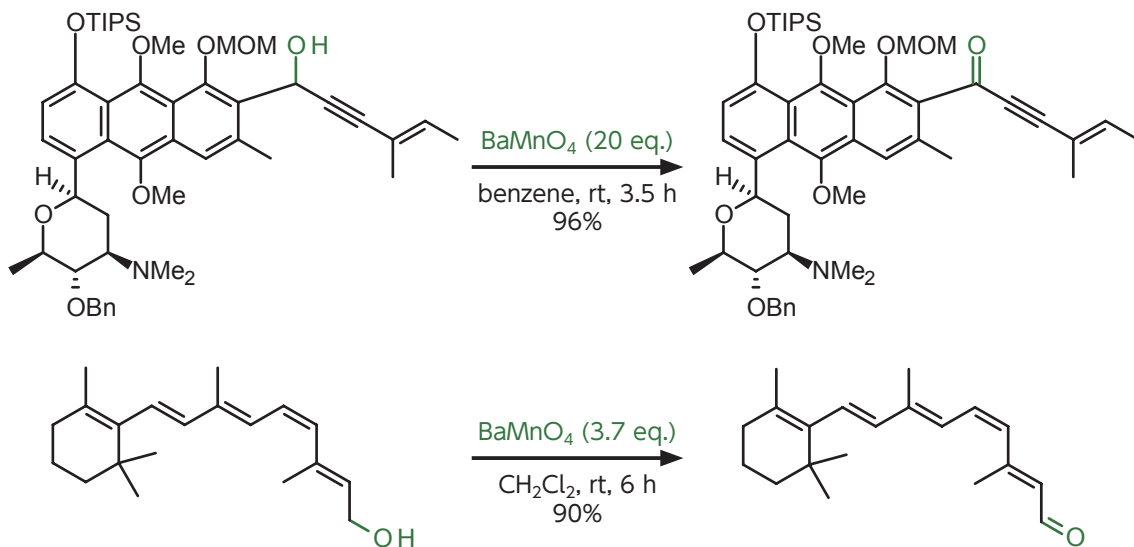
[a] Jahns, C., Hoffmann, T., Müller, S., Gerth, K., Washausen, P., Höfle, G., Reichenbach, H., Kalesse, M. and Müller, R. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5239 (2012).

[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	3,750
135-09685		500 g	8,600

## 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<sup>[c],[d]</sup>

反応

alcohol (S.M.)  
benzene

rt

 $\text{BaMnO}_4$   
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	6,200
022-18492		25 g	18,300
020-18493		100 g	51,700

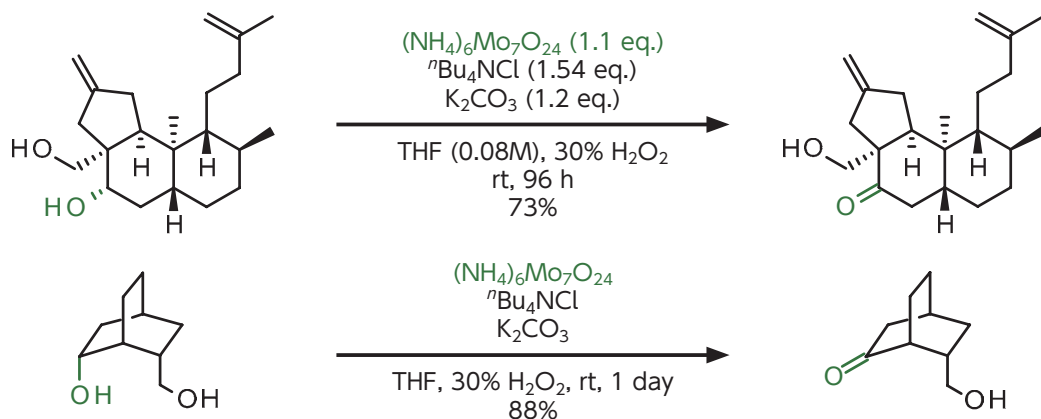
# モリブデン酸酸化

## 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<sup>[a],[b]</sup>



### 反応

alcohol (S.M.)  
(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NCl  
THF  
rt

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

dropwise  
over 24 h × 4

### 精製

ether  
brine

extraction

aqueous phase  
ether

extraction

combined  
organic layers

column

Yield: 73%

### <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		25 g	2,100
018-06901	モリブデン (VI) 酸アンモニウム四水和物	100 g	4,250
010-06905		500 g	15,700
080-01186	過酸化水素 (about 30%) Ⅱ	500 mL	950
088-01187		20 kg	照会
168-03492		25 g	1,650
160-03491	炭酸カリウム	100 g	2,400
162-03495		500 g	3,750
168-03497		15 kg	照会
166-25392		25 g	2,750
168-25391	炭酸カリウム, 微細粉末	100 g	3,100
160-25395		500 g	4,200

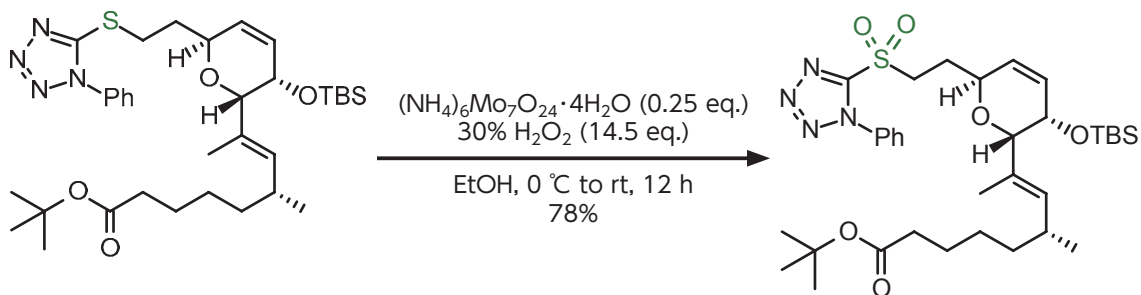
## スルフィドの酸化

- 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

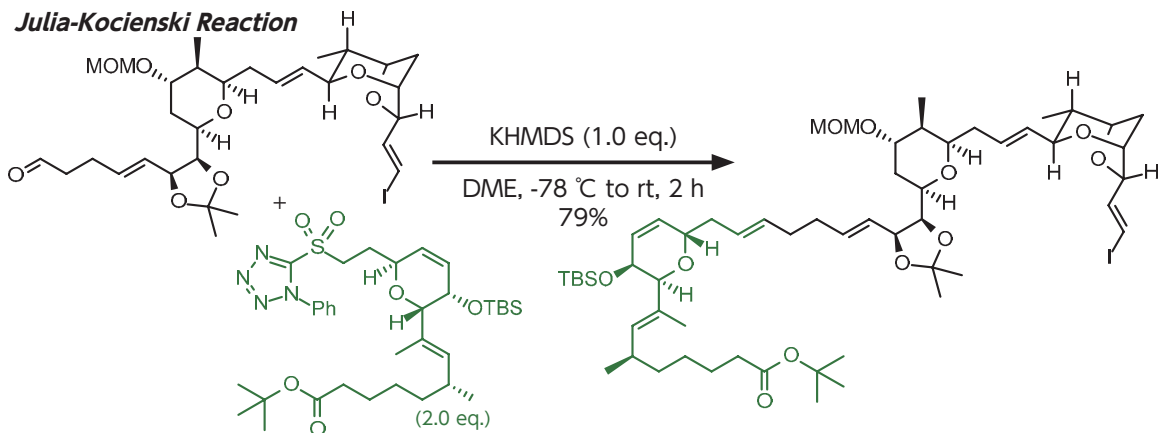


アルコールの酸化

### 反応例<sup>[c]</sup>

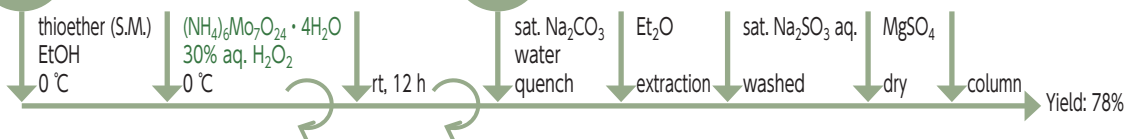


### Julia-Kocienski Reaction



反応

精製



### 〈参考文献〉

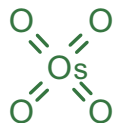
[c] Crimmins, M. T., Haley, M. W. and O' Bryan, E. A. : *Org. Lett.*, 13, 4712 (2011).

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 <small>☑</small>	25 g	3,900

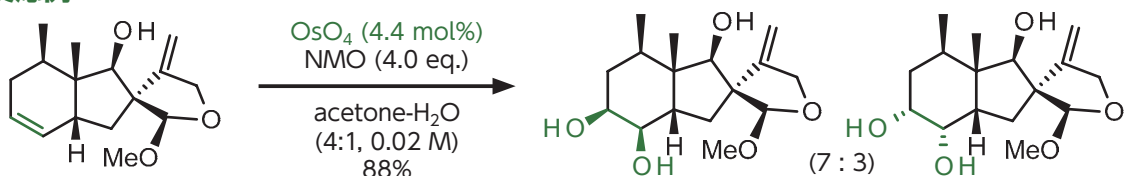
# ジヒドロキシル化反応

## オスmium酸化

- アルケンをジヒドロキシル化
- オスmium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mium(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mium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mium触媒やカリウム塩の酸化オスmiumも広く用いられる



### 反応例<sup>[a]</sup>



### 反応

olefin (S.M.)  
acetone, H<sub>2</sub>O

rt

### 精製

OsO<sub>4</sub> in <sup>t</sup>BuOH  
NMO · H<sub>2</sub>O

rt, 24 h

NaHSO<sub>3</sub>

30 min

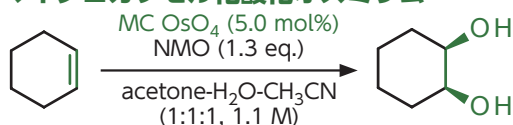
brine  
EtOAc

extraction

column

Yield: 88%

### マイクロカプセル化酸化オスmium<sup>[b]</sup>



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

MC OsO<sub>4</sub>: 酸化オスmium(VIII) マイクロカプセル化

### 反応

alkene (S.M.)  
acetone  
H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN

rt

### 精製

MC OsO<sub>4</sub>  
NMO · H<sub>2</sub>O

rt, 6-48 h

catalyst

filtration

MeOH

washed  
catalyst

column

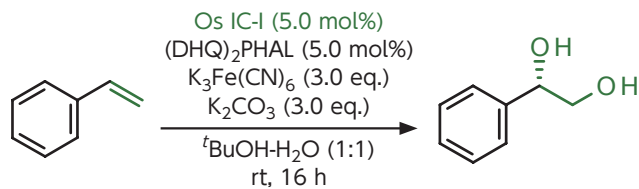
### 〈参考文献〉

[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mium(VIII) <sup>Ref</sup>	100 mg	6,000
159-00403		500 mg	9,000
157-00404		1 g	12,000
168-17221	オスmium(VI)酸カリウム二水和物	1 g	17,200
153-02081	酸化オスmium(VIII), マイクロカプセル化	1 g	17,200
326-21092	4-メチルモルホリンN-オキシド <sup>Ref</sup>	25 g	14,000
324-21093		100 g	19,500

## 酸化オスmium, 固定化触媒 I<sup>[c]</sup> 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mium, 固定化触媒 I

反応

alkene (S.M.)  
(DHQ)<sub>2</sub>PHAL  
tBuOH, H<sub>2</sub>O

rt

精製

K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
Os IC-I

rt, 16 h

catalyst

filtration

EtOAc  
brine

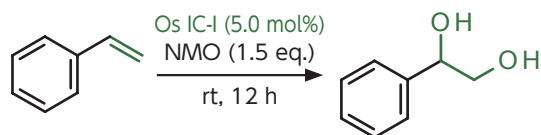
washed  
catalyst

EtOAc

extraction

column

### 使用可能溶媒の検討



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

反応

alkene (S.M.)  
solvent

rt

精製

Os IC-I  
NMO

rt, 12 h

catalyst

filtration

MeOH

washed  
catalyst

column

### <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mium, 固定化触媒I	5 g	15,000
151-02582		25 g	59,400
167-03722	ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム	25 g	1,800
169-03721		100 g	4,000
161-03725		500 g	11,000

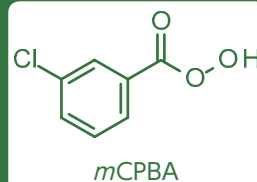
### <関連製品>

コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
158-02411	酸化オスmium(VIII) PEM - マイクロカプセル化 <sup>Ref</sup>	1 g	23,100

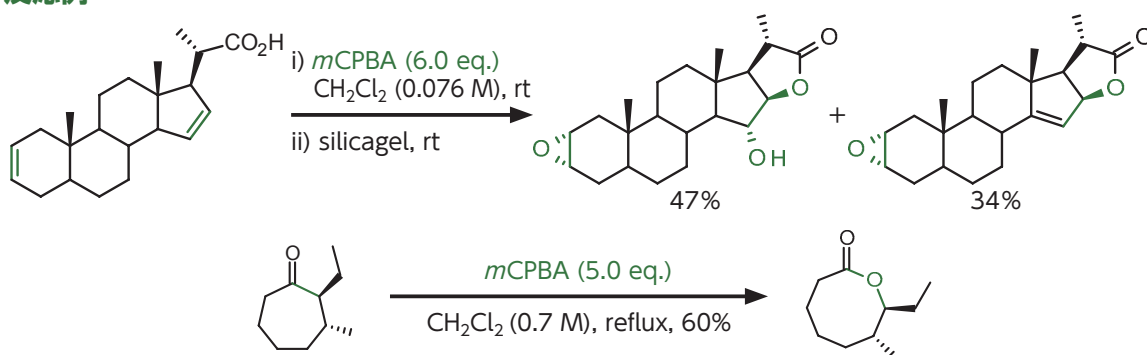
# エポキシド, ラクトン化反応

## 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)<sup>[a]</sup>
- ビニル化合物はエポキシドへ変換
- m*CPBA(メタクロロ過安息香酸)が反応性とコストの面から広く用いられる



### 反応例<sup>[b],[c]</sup>



### 反応

alkene (S.M.)  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

*m*CPBA

rt

overnight

### 精製

sat. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aq.

quench

brine

washed

Silicagel

removal of solvent

standing

2 days

column

alcohol: 47%

alkene: 34%

### 〈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).

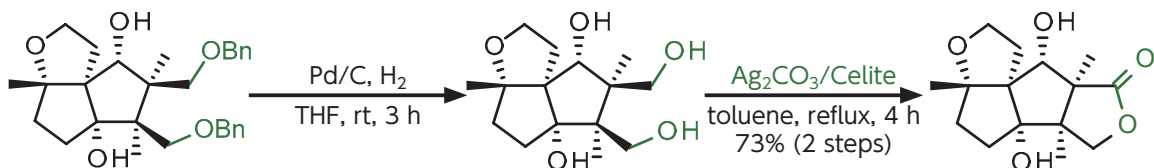
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
031-17282	<i>m</i> -クロロ過安息香酸 (水分含有) ( <i>m</i> CPBA) <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">Ref</span> <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">危</span>	25 g	6,500
033-17281		100 g	14,900
035-17285		500 g	58,300
142-01852	<i>p</i> -ニトロ安息香酸	25 g	2,650
146-01855		500 g	7,050
020-00982	安息香酸	25 g	1,540
024-00985		500 g	4,000
017-00256	酢酸 <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">危</span>	500 mL	1,050
017-00251		3 L	4,950
015-00257		20 kg	照会
204-02743	トリフルオロ酢酸 <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">Ref</span>	25 mL	1,870
208-02741		100 mL	5,650
208-02746		500 mL	16,200

## 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / Celite

### 反応例<sup>[a]</sup>



反応

精製

反応

精製

alcohol (S.M.)  
Pd/C, H<sub>2</sub>  
THF  
rt, 3 h

column

triol intermediate  
Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/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).

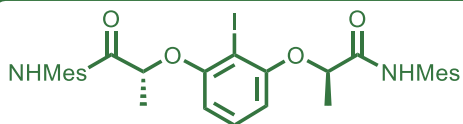
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
190-13161	炭酸銀 劇-III	10 g	5,700
198-13162		25 g	10,300
192-13165		500 g	110,700
537-02285	セライト No.503	500 g	2,700



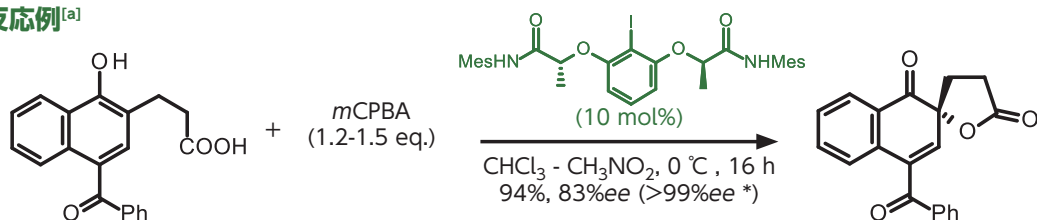
# スピロラクトン化反応

## 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<sup>[a]</sup>



### 反応

carboxylic acid (S.M.)  
iodine catalyst  
mCPBA, CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>

0 °C, 16 h

### 精製

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aq.  
NaHCO<sub>3</sub> aq.

CHCl<sub>3</sub>

extraction × 2

MgSO<sub>4</sub>

dry

column

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

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

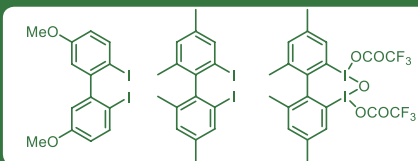
### 〈参考文献〉

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

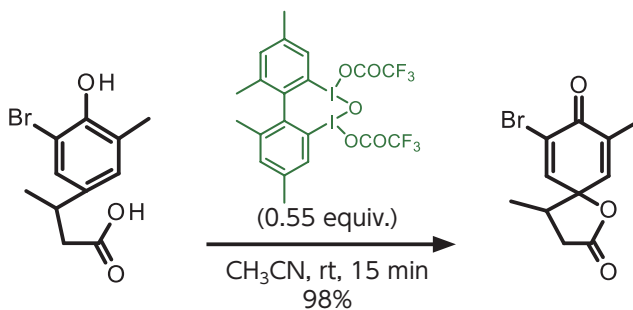
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
095-06051	(2 <i>R</i> ,2' <i>R</i> )-2,2'-(2-ヨード-1,3-フェニレン)ビス(オキシ)ビス( <i>N</i> -メシチルプロパンアミド)	250 mg	8,600

## 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<sup>[a]-[d]</sup>



### 反応例<sup>[a]</sup>



### 反応

carboxylic acid (S.M.)  
CH<sub>3</sub>CN

PIFA

rt

15 min

### 精製

NaHCO<sub>3</sub> aq.

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

extraction

column

Yield: 98%

### 〈参考文献〉

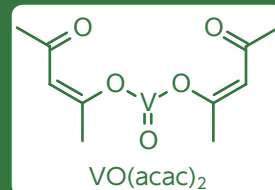
- [a] Dohi, T., Uchiyama, T., Yamashita, D., Washimi, N. and Kita, Y. : *Tetrahedron Lett.*, **52**, 2212 (2011).  
 [b] Ito, M., Kubo, H., Itani, I., Morimoto, K., Dohi, T. and Kita, Y. : *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14078 (2013).  
 [c] Antonchick, A. P., Samanta, R., Kulikov, K. and Lategahn, J. : *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 <sup>Ref</sup>	1 g	16,500
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 <sup>Ref</sup>	1 g	13,200
157-03461	μ-オキソ-ビアリールPIFA <sup>Ref</sup>	1 g	16,500

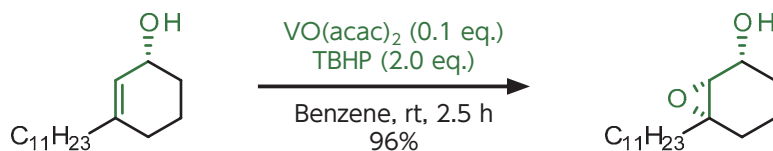
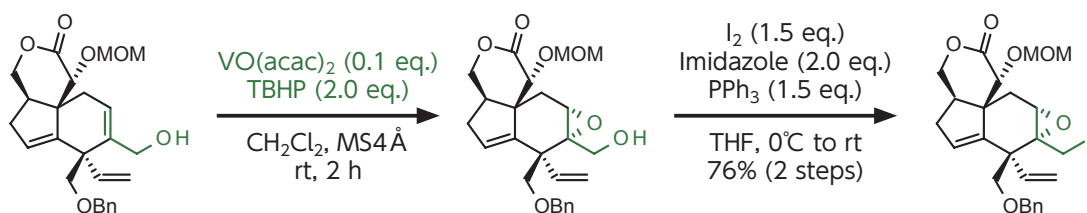
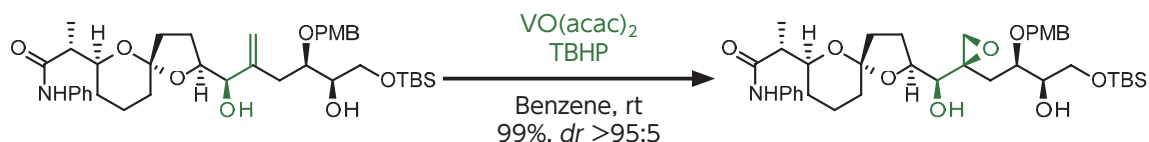
# エポキシ化反応

## バナジウム錯体<sup>[a]</sup>

- 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

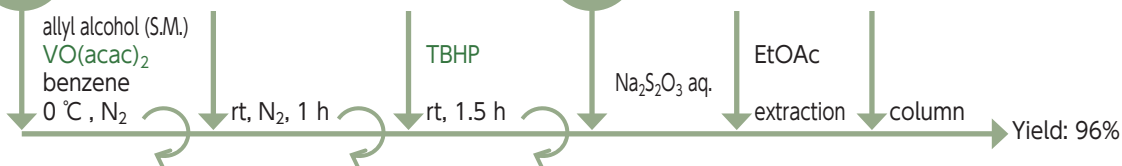


## 反応例<sup>[a],[b]</sup>



## 反応

## 精製



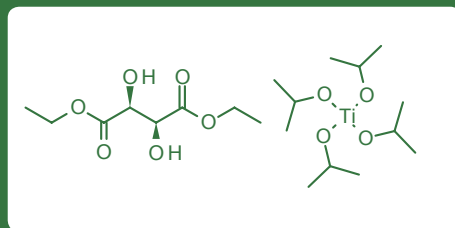
## 〈参考文献〉

- [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).

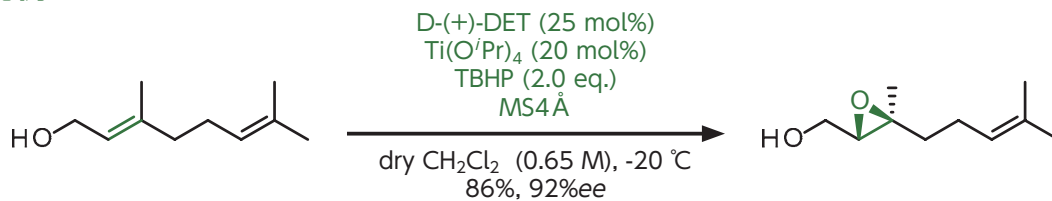
コード	品名	容量	希望納入価格(円)
558-16801	バナジウム(IV) ビス(アセチルアセトナト)オキシド [VO(acac) <sub>2</sub> ]	50 g	27,900
554-16803		250 g	65,600
026-13451	70% <i>t</i> -ブチルヒドロペルオキシド溶液 <sup>Ref</sup> <sup>Ⓜ</sup>	100 mL	6,250
028-13455		500 mL	16,000

## 香月-Sharpless 不斉エポキシ化

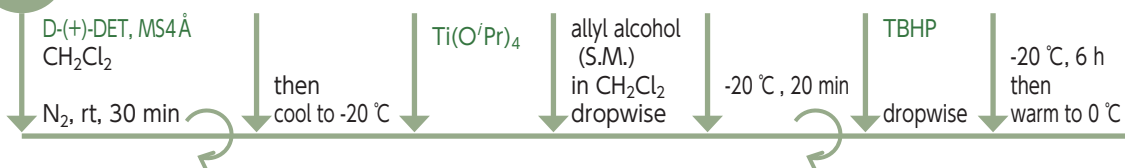
- アリルアルコールのエナント選択的なエポキシ化反応
- 光学活性な酒石酸ジエステルとチタンアルコキシド、TBHPを用いる
- 反応系にモレキュラシーブス添加する条件が一般的



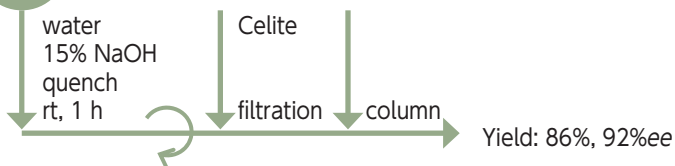
### 反応例<sup>[a]</sup>



### 反応



### 精製



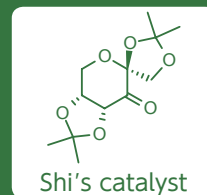
### 〈参考文献〉

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

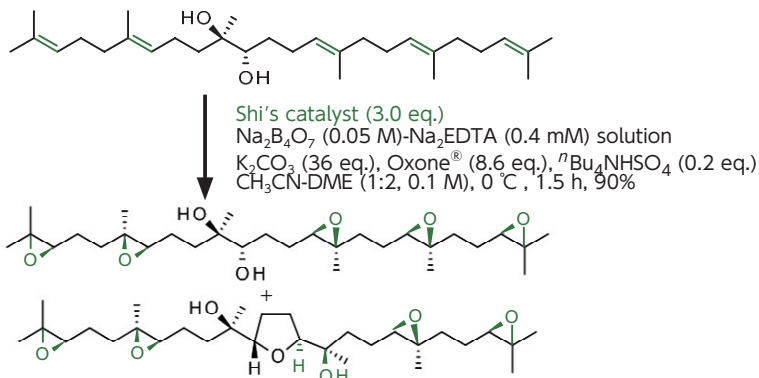
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
205-08172	チタンテトライソプロポキシド ㊞	25 mL	1,430
207-08176		500 mL	4,500
026-13451	70% <i>t</i> -ブチルヒドロペルオキシド溶液 Ref ㊞	100 mL	6,250
028-13455		500 mL	16,000
130-08655	モレキュラシーブス 4A 1/8	500 g	3,650

## 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



### 反応例<sup>[a]</sup>



### 反応

alkene (S.M.)  
 Shi's catalyst  
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  -  $\text{Na}_2\text{EDTA}$   
 solution  
 $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$   
 $\text{CH}_3\text{CN}$ :DME  
 0 °C

Oxone® in  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  aq.  
 $\text{K}_2\text{CO}_3$  in water

### 精製

EtOAc  
 water

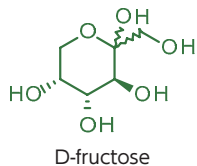
brine

$\text{Na}_2\text{SO}_4$

shortpad  
 column

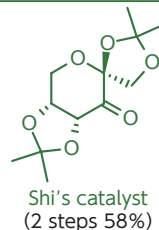
Yield : 90%  
 (contain two products)

### 〈Shi触媒合成方法<sup>[b]</sup>〉



i) dimethoxypropane (0.6 eq.)  
 70%  $\text{HClO}_4$  (0.5 eq.), acetone (0.28 M)  
 0 °C to rt, 6 h

ii) PDC (0.73 eq.),  $\text{Ac}_2\text{O}$  (3.4 eq.)  
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.18 M), reflux, 6 h



### 〈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	1,400
127-02765		500 g	3,500
042-06963	2,2-ジメトキシプロパン <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">危</span>	25 mL	2,150
046-06966		500 mL	7,350
166-00713	過塩素酸 (60.0~62.0 w/w%) <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">危</span>	100 g	5,500
162-00715		500 g	6,000
353-24442	ニクロム酸ピリジニウム <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">劇-III</span>	25 g	5,000
357-24445		500 g	42,000

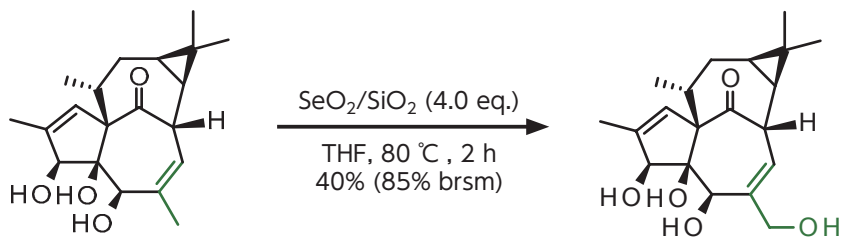
# アリル位のヒドロキシル化

## 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

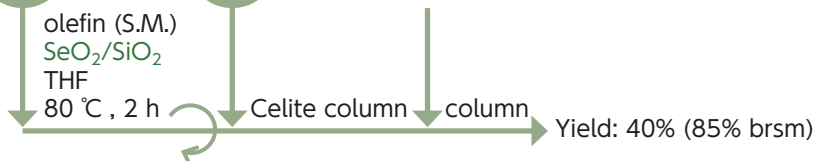
SeO<sub>2</sub>

## 反応例<sup>[a]</sup>



反応

精製



## 〈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 罫-I	5 g	4,250
198-00352		25 g	4,600
190-00351		250 g	15,400
026-13451	70% <i>t</i> -ブチルヒドロペルオキシド溶液 罫 <sup>○</sup> 罫 <sup>○</sup>	100 mL	6,250
028-13455		500 mL	16,000

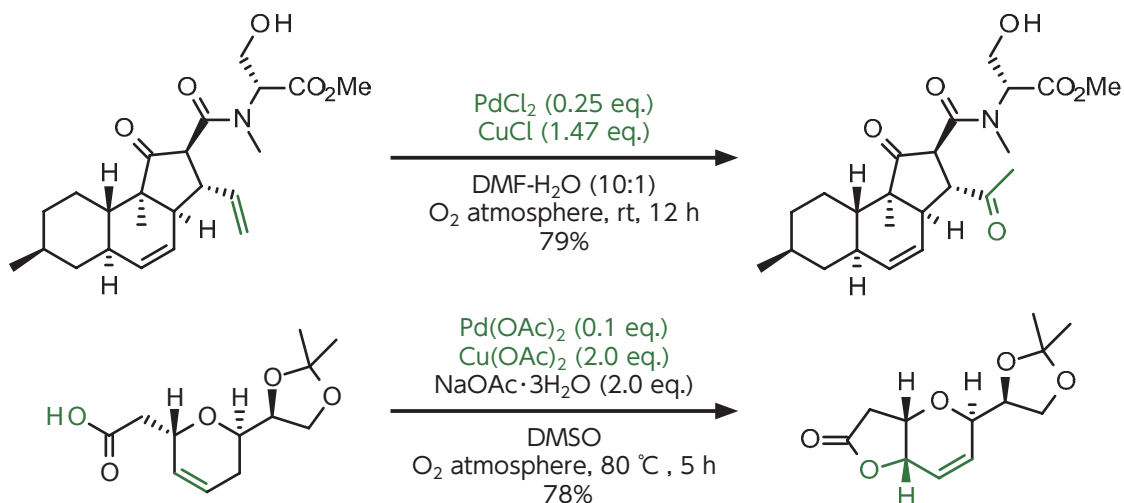
# アルケンのカルボニル化

## Wacker 酸化

- 一般にPdCl<sub>2</sub>およびCuCl<sub>2</sub>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<sup>[b]</sup>

Pd(II), Cu(II), O<sub>2</sub>

## 反応例<sup>[a],[b]</sup>



## 反応

allyl compound (S.M.)  
 PdCl<sub>2</sub>, CuCl  
 DMF, H<sub>2</sub>O

rt

O<sub>2</sub>  
 bubbled

rt, 30 min

stirred  
 under O<sub>2</sub>  
 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).

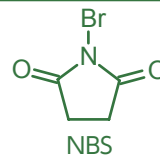
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
162-24711	塩化パラジウム(II)	1 g	16,000
168-24713		5 g	56,000
160-24712		25 g	照会
039-04152	塩化銅(I) 劇-III	25 g	2,400
031-04151		100 g	4,100
033-04155		500 g	9,500

その他

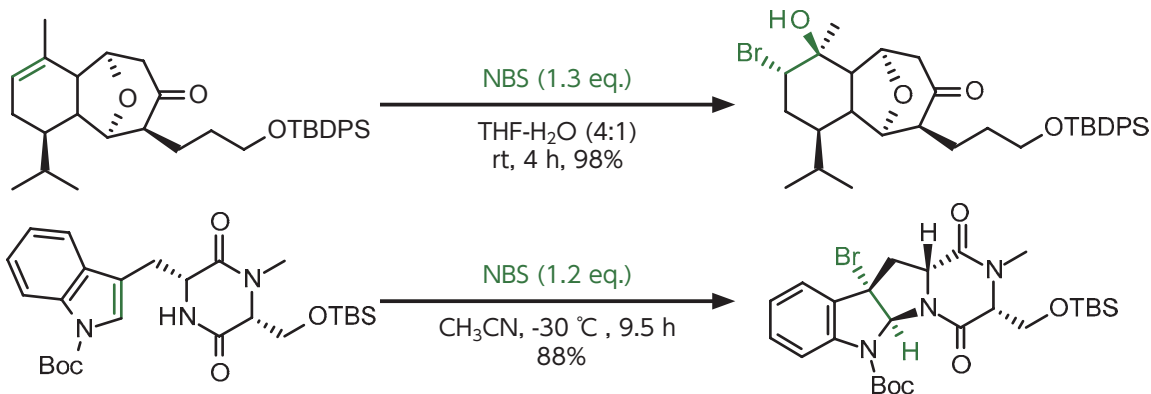
# ブロモヒドリン, エポキシド化

## 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

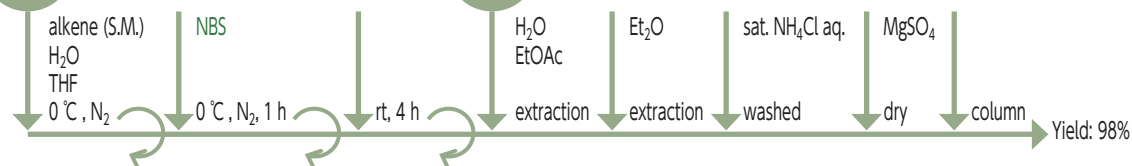


### 反応例 [a], [b]



### 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).

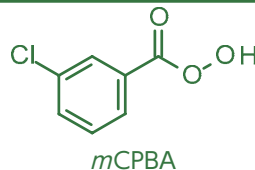
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
021-07232	N-ブロモスクシンイミド	25 g	1,650
023-07231		100 g	3,350
025-07235		500 g	9,000



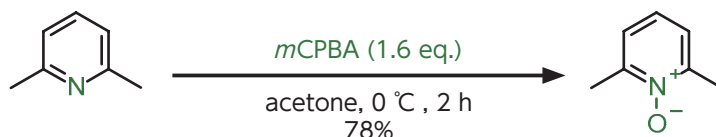
# N-オキシド化

## 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<sup>[a]</sup>

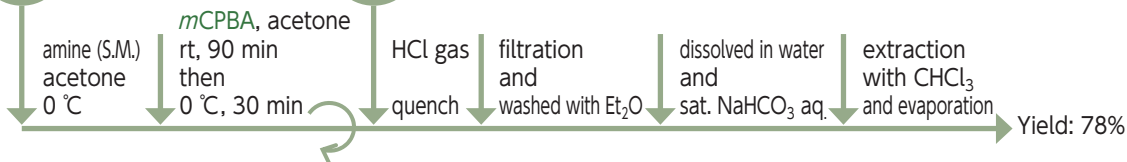


## 反応例<sup>[b]</sup>



### 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).

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) <span>Ref</span> <span>危</span>	25 g	6,500
033-17281		100 g	14,900
035-17285		500 g	58,300

## 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 <span>Ref</span>	5 g	8,050
164-18982	ピリジン <i>N</i> -オキシド	25 g	5,700
046-33152	2,6-ジメチルピリジン <i>N</i> -オキシド <span>危</span>	25 g	13,900
147-03421	4-ニトロキノリン 1-オキシド <span>Ref</span>	1 g	14,300
326-21092	4-メチルモルホリン <i>N</i> -オキシド <span>Ref</span>	25 g	14,000
324-21093		100 g	19,500

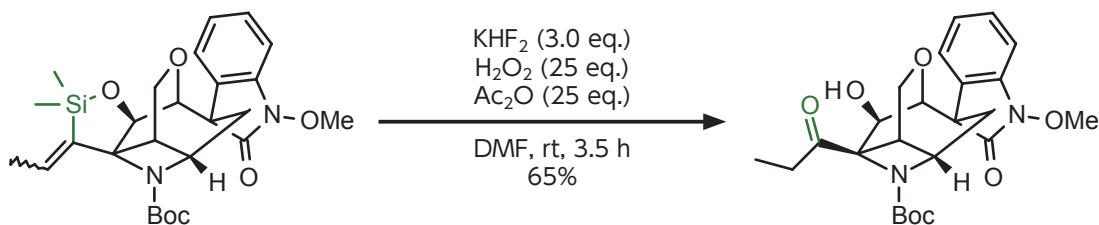
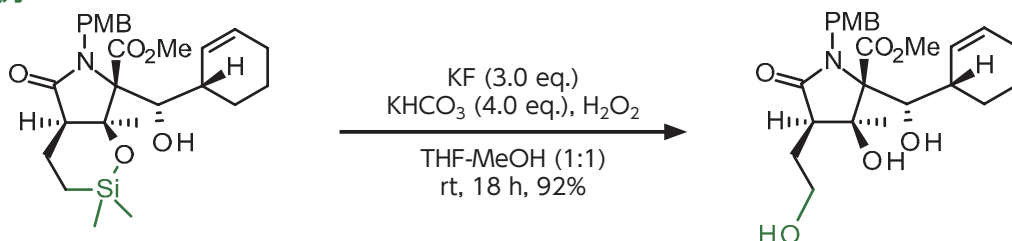
# C-Si結合のC-OH化反応

## Tamao-Fleming 反応

- C-Si結合に対して、フッ素存在下H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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



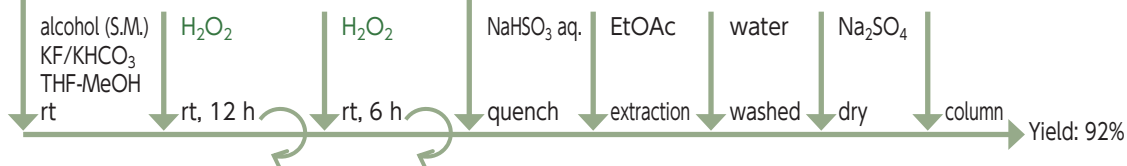
### 反応例<sup>[a], [b]</sup>



その他

### 反応

### 精製



### 〈参考文献〉

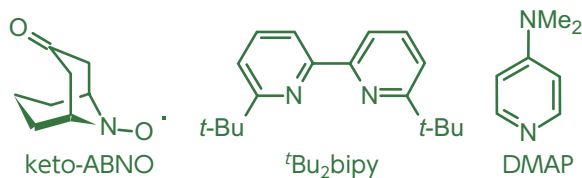
- [a] Reddy, L. R., Saravanan, P. and Corey, E. J. : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6230 (2004).  
[b] Diethelm, S. and Carreira, E. M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8500 (2013).

コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
081-04215	過酸化水素 園-II	500 mL	1,300
165-03762	ふっ化カリウム	25 g	2,400
167-03761		100 g	4,200
169-03765		500 g	8,700

# アミン酸化

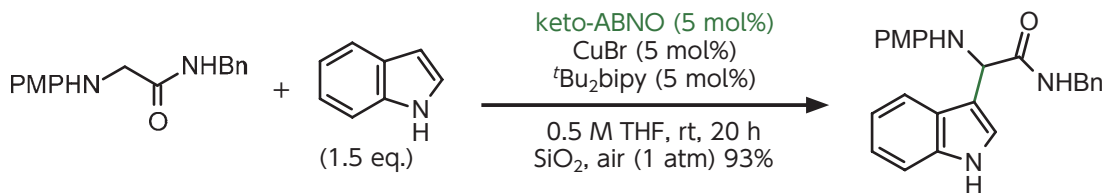
## keto-ABNO酸化

- 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

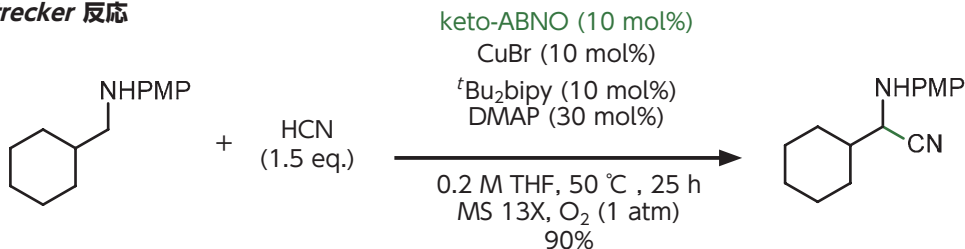


### 反応例<sup>[a]</sup>

#### 酸化的 *Friedel-Crafts* 反応

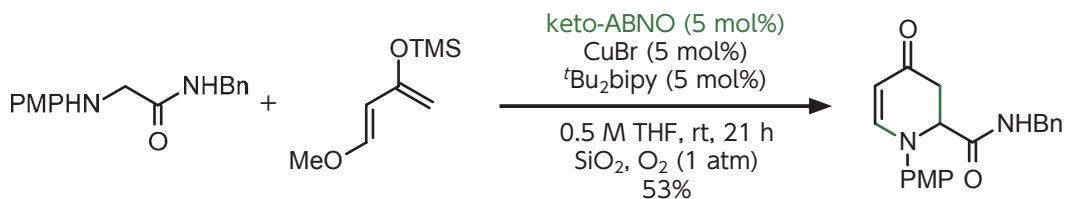


#### 酸化的 *Strecker* 反応



<sup>1)</sup> HCN was generated by premixing of TMSCN and <sup>t</sup>BuOH.

#### 酸化的 *aza-Diels-Alder* 反応



### 反応

keto-ABNO, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>bipy  
CuBr, THF

rt, Ar, 1 h

amine (S.M.)  
indole, SiO<sub>2</sub>

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).

コード	品名	容量	希望納入価格(円)
016-25001	keto-ABNO* 	100 mg	8,800
012-25003		1 g	46,200
041-33261	6,6'-ジ- <i>t</i> -ブチル-2,2'-ビピリジル 【 <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> bipy】	100 mg	8,050
047-33263		1 g	41,300
044-19211	4-ジメチルアミノピリジン 【DMAP】	5 g	2,100
042-19212		25 g	4,850
040-19213		100 g	15,200
046-19215		500 g	40,700
034-19112	臭化銅(I) 	25 g	2,500
038-19115		500 g	13,800
039-12881	臭化銅(I), 99.9% 	10 g	3,400
037-12882		25 g	6,500

\*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(日産化学株式会社)が存在します。

その他

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り扱っております。

ホームページを併せてご利用ください。

<https://labchem-wako.fujifilm.com>

※本カタログに記載されておりますのは下記主要な法規に関してのみであり、全ての法規の表示はしていません。  
該当法規の詳細については <https://labchem-wako.fujifilm.com> よりご確認ください。

※掲載内容は、2023年9月時点の情報です。  
最新情報は、<https://labchem-wako.fujifilm.com> をご参照ください。

 2~10℃保存  20℃保存  80℃保存 表示が無い場合は室温保存です。  
 特定  1…特定毒物  2…毒物  劇-I  劇-II  劇-III…劇物  毒薬  劇薬  高…危険物  向精神薬  特麻原…特定麻薬向精神薬原料  カルタヘナ法  
 1…化審法 第一種特定化学物質  2…化審法 第二種特定化学物質  化兵1…化学兵器禁止法 第一種指定物質  化兵2…化学兵器禁止法 第二種指定物質  
 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。 国保  
 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。 国保等  
 上記以外の法律及び最新情報は、弊社試薬サイト (<https://labchem-wako.fujifilm.com>) をご参照下さい。

- 本文に記載しております試薬は、試験・研究の目的にのみ使用されるもので、「医療品」、「食品」、「生活用品」などとして使用できません。
- 希望納入価格には消費税等が含まれておりません。

## 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  
 試薬URL : <https://labchem-wako.fujifilm.com>

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

■ 富士膠片和光(香港)有限公司  
 Room 1111, 11/F, International Trade Centre,  
 11-19 Sha Tsui Road, Tsuen Wan, N.T., Hong Kong  
 TEL:+852-2799-9019 FAX:+852-2799-9808

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

■ 富士膠片和光(広州)貿易有限公司  
 广州市越秀区先烈中路69号东山广场30楼3002-3003室  
 TEL:+86-20-8732-6381 (广州)  
 TEL:+86-21-6288-4751 (上海)  
 TEL:+86-10-6413-6388 (北京)