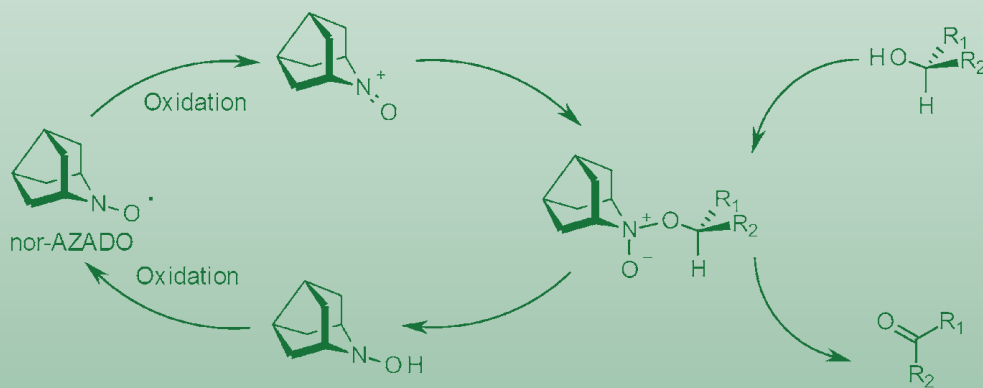
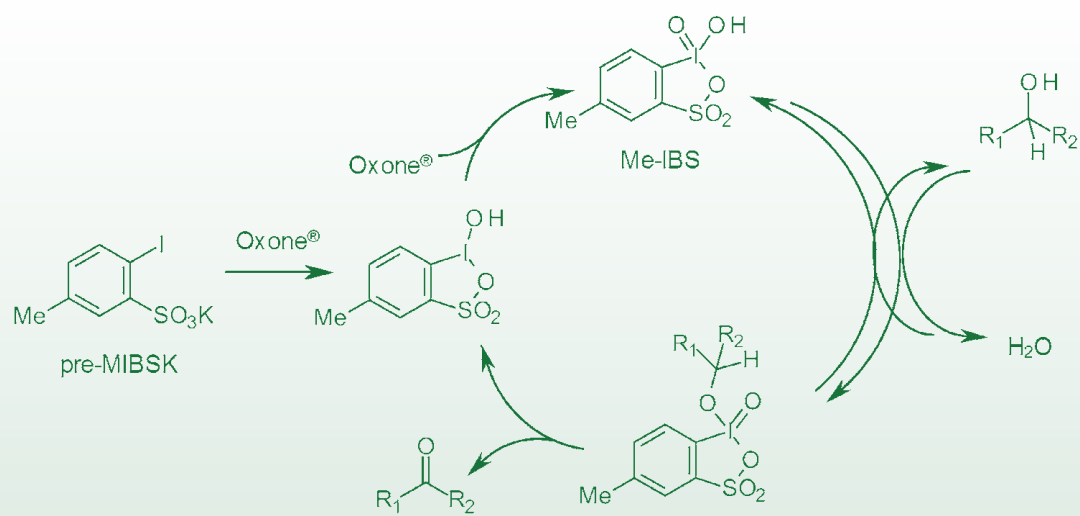


有機合成用

酸化剤



目次

アルコールの酸化

- ニトロキシラジカル酸化触媒…………… p.4
- 次亜塩素酸ナトリウム・五水和物 結晶タイプ…………… p.6
- ルテニウム酸酸化…………… p.7
- 超原子価ヨウ素酸化…………… p.8
- DMSO/DMS酸化 …………… p.10
- クロム酸酸化…………… p.14
- 金属アルコキシドによる酸化…………… p.17
- マンガン酸酸化…………… p.18
- モリブデン酸酸化…………… p.20

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.22
- エポキシド, ラクトン化反応…………… p.24
- エポキシ化反応…………… p.26

その他

- アリル位のヒドロキシル化…………… p.29
- アルケンのカルボニル化…………… p.30
- ブロモヒドリン, エポキシド化 …………… p.31
- *N*-オキシド化 …………… p.32
- C-Si結合のC-OH化反応 …………… p.33
- アミン酸化…………… p.34

略語一覽

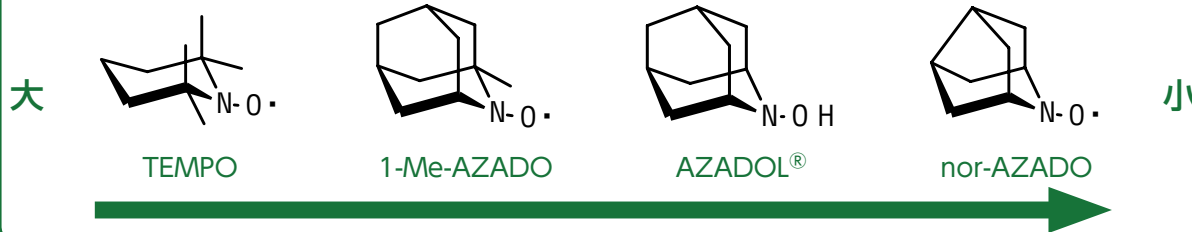
acac	acetylacetone
DCAA	dichloroacetic acid
DCC	dicyclohexyl carbodiimide
DET	diethyltartrate
DIPEA	diisopropylethylamine
DMAP	<i>N,N</i> -dimethyl-4-aminopyridine
DME	dimethoxyethane
DMP	Dess-Martin Periodinane
DMSO	dimethylsulfoxide
EDCI	1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (WSC)
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid
<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
PMB	<i>p</i> -methoxybenzyl
TBDPS	^t butyldiphenylsilyl
TBHP	^t butyl hydroperoxide
TBS	^t butyldimethylsilyl
TFAA	trifluoroacetic acid anhydride
THF	tetrahydrofuran
TIPS	triisopropylsilyl
TPAP	tetrapropylammonium perruthenate
UHP	urea-hydrogen peroxide

ニトロキシラジカル酸化触媒^{[a],[b],[c]}

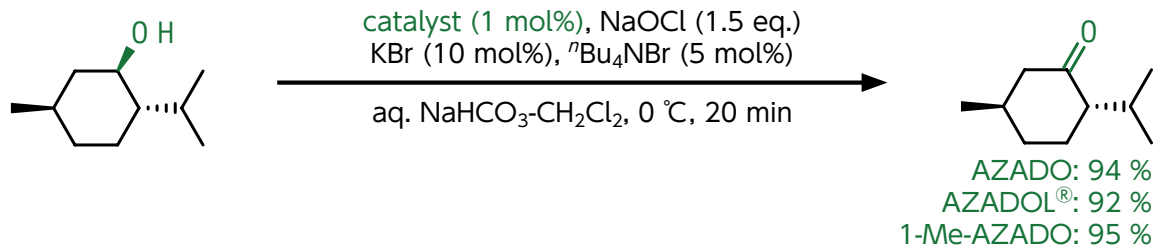
TEMPO / AZADOシリーズ

- 超高活性のアルコール酸化触媒 (TEMPOの20倍以上の活性)
- 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。

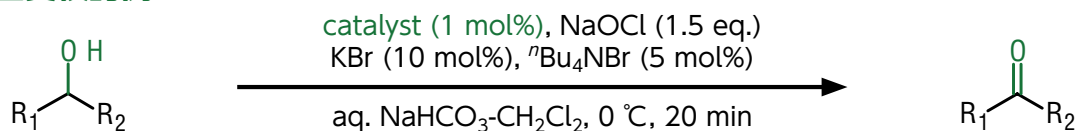
反応点近傍の立体障害

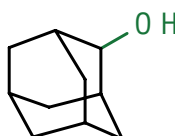
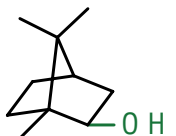
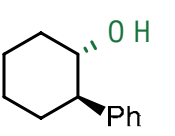
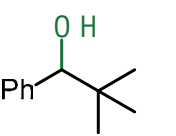
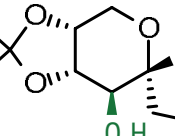


触媒別活性検討例



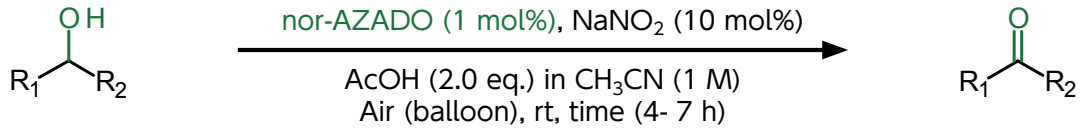
モデル基質検討例^[d]

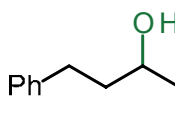
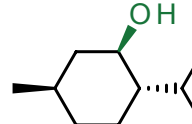
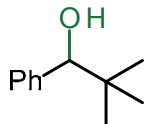
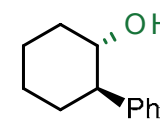
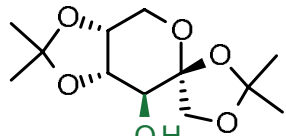


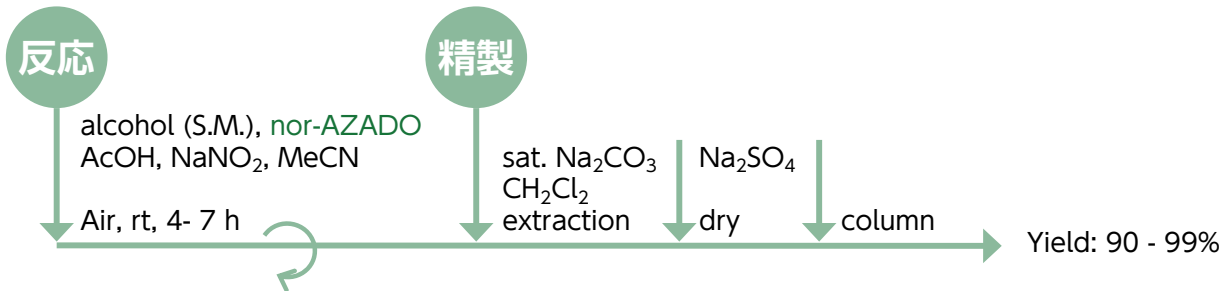
Substrate					
Catalyst	Yield				
TEMPO	83 %	0 %	16 %	13 %	8 %
AZADO [*]	98 %	93 %	99 %	91 %	97 %
1-Me-AZADO	94 %	94 %	99 %	95 %	99 %

※AZADOL[®]が同等品

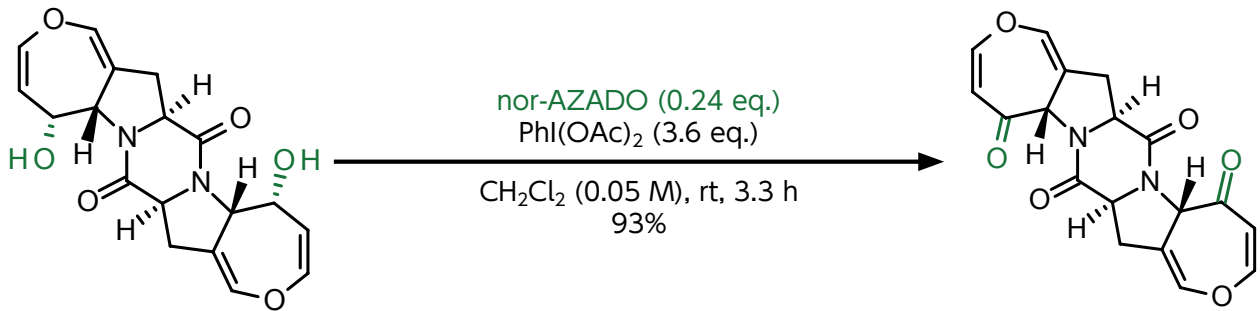
nor-AZADOの空気酸化反応検討例^[e]



Substrate					
Yield (%)	98	96	95	99	90



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] 岩淵好治 : *Wako Organic Square*, **29**, 2 (2009).
 [c] 岩淵好治 : *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		5 g	6,700
NEW	207-19502	TEMPO ^{Ref} ^危	25 g	20,000
	205-19503		100 g	65,000
NEW	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
NEW	010-24921		100 mg	4,000
	016-24923	AZADOL [®] ^{Ref}	1 g	12,000
	014-24924		5 g	42,000
NEW	012-24981	nor-AZADO ^{Ref}	100 mg	12,000
	018-24983		500 mg	42,000

AZADOL[®]は日産化学工業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^[a]

特長

- 有効塩素39.0%以上。通常(5.0%溶液)の約8倍以上の濃度。
- 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。

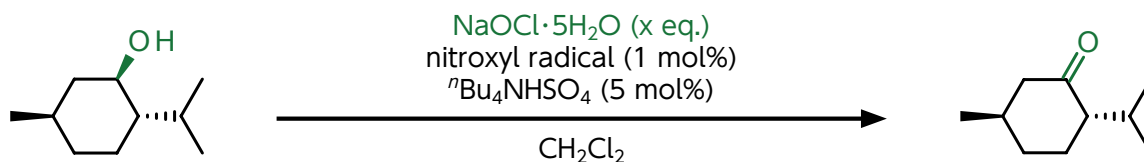


次亜塩素酸ナトリウムの結晶タイプは酸化剤への反応性が汎用的な溶液タイプと異なることが報告されました。

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]



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

反応

alcohol (S.M.)
nitroxyl radical
 ${}^t\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$, CH_2Cl_2

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
as solid
temp, time

精製

aq. Na_2SO_3
 CH_2Cl_2
extraction

Na_2SO_4
dry

column

〈参考文献〉

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

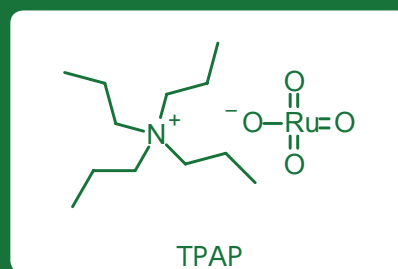
NEW

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	800
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	2,800
209-09731		100 g	6,600
201-09735		500 g	26,000

ルテニウム酸酸化

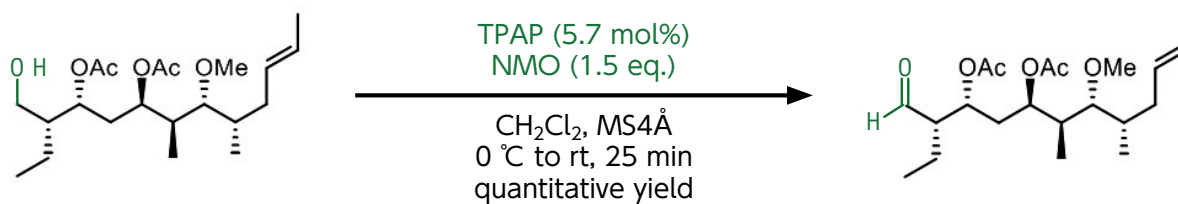
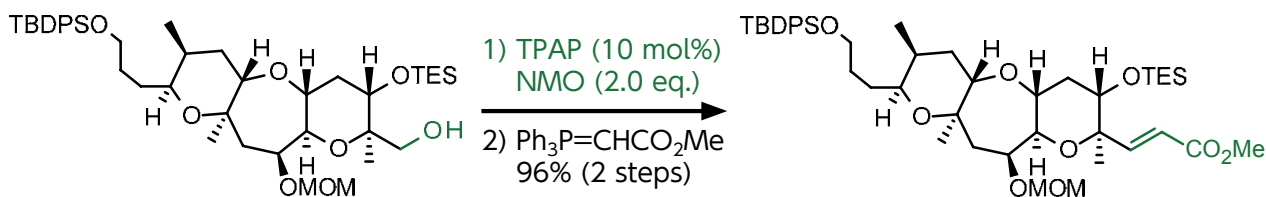
TPAP酸化

- 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。



アルコールの酸化

反応例 [a], [b]



反応

alcohol (S.M.)
MS4Å
CH₂Cl₂
0 °C

TPAP
NMO

rt, 0.5 h

精製

column

2 steps
Yield: 96%

〈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).

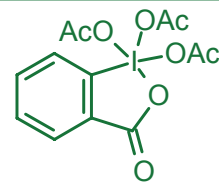
NEW

コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
200-19531		250 mg	5,000
206-19533	過ルテニウム酸テトラプロピルアンモニウム(TPAP)	1 g	11,000
204-19534		5 g	35,000
326-21092	4-メチルモルホリンN-オキシド(NMO)	25 g	6,800
324-21093		100 g	19,000

超原子価ヨウ素酸化

Dess-Martin酸化

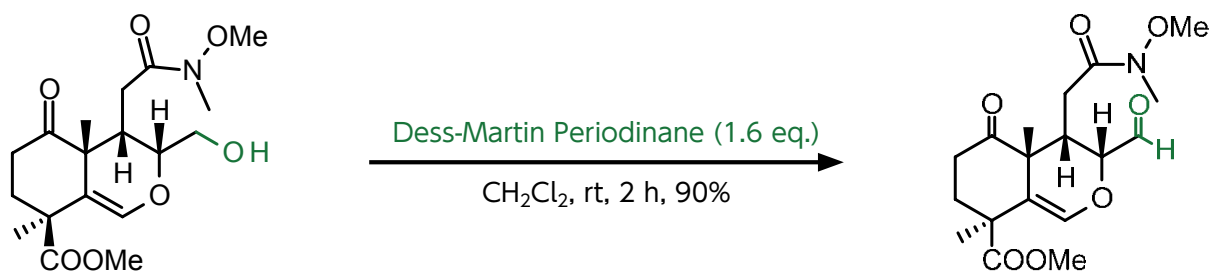
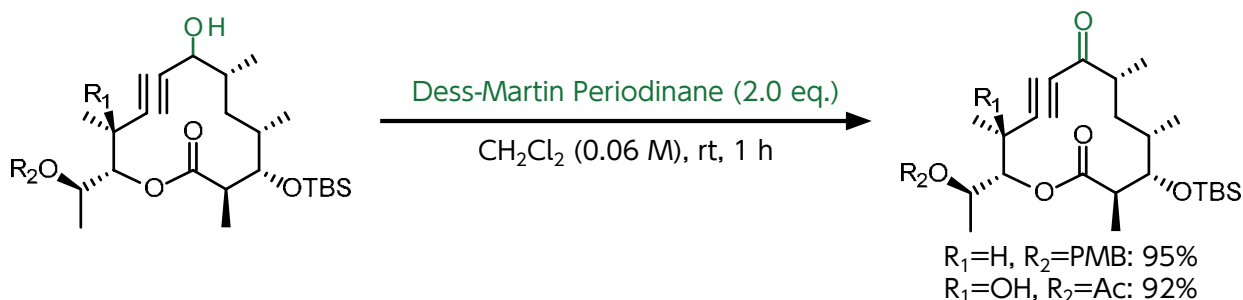
- 超原子価ヨウ素のアルコール酸化試薬。
- 第1級/第2級アルコールの酸化が可能。
- 第1級アルコールの酸化はアルデヒドで選択的に停止。
- 官能基許容性が高く、天然物の合成などで汎用される。



Dess-Martin Periodinane

アルコールの酸化

反応例^{[a],[b]}



反応

alcohol (S.M.)
CH₂Cl₂

rt

DMP

rt, 2 h

精製

aq. Na₂S₂O₃
aq. Na₂CO₃
CH₂Cl₂

extraction

column

Yield: 90%

〈参考文献〉

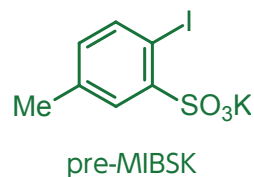
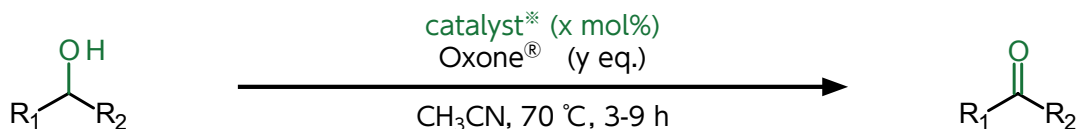
[a] Oh, H. S., Kang, H. Y.: *Tetrahedron*, **66**, 4307 (2010).

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

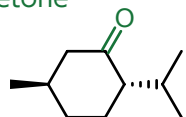
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
323-47661	デス-マーチン試薬 [F°][危]	1 g	7,200
329-47663		5 g	28,000
091-00551	o-ヨード安息香酸	5 g	2,000
099-00552		25 g	4,000
093-00555		500 g	40,500
159-02201	Oxone [®] 一過硫酸塩化合物	100 g	4,000
155-02203		1 kg	7,500

pre-MIBSK^[c]

- 超原子価ヨウ素のアルコール酸化触媒。
- 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。

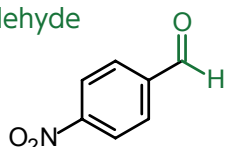
反応例^{[c],[d]}

Ketone

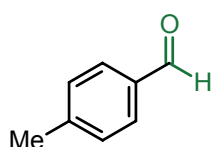


x=1, y=0.6
88%

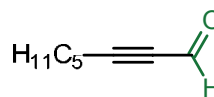
Aldehyde



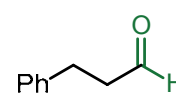
x=1, y=0.65
90%



x=1, y=0.6
95%

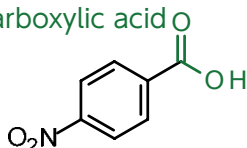


x=1, y=0.6
84%

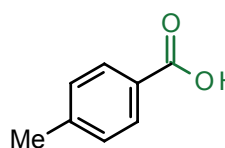


x=5, y=0.6
79%

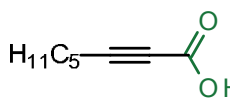
Carboxylic acid



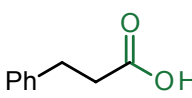
x=1, y=1.3
91%



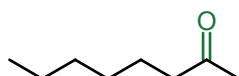
x=1, y=1.2
94%



x=1, y=1.2
93%

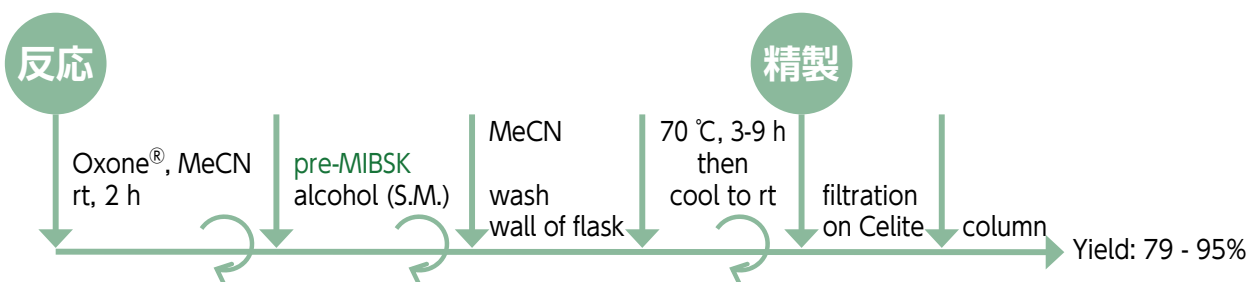


x=1, y=1.2
90%



x=2, y=0.8
89%

※pre-IBSのデータを掲載



〈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).

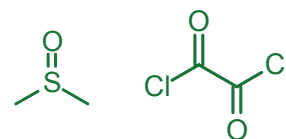
NEW

コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
167-25741		100 mg	4,000
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	4,000
155-02203		1 kg	7,500

DMSO/DMS 酸化^[a]

Swern 酸化

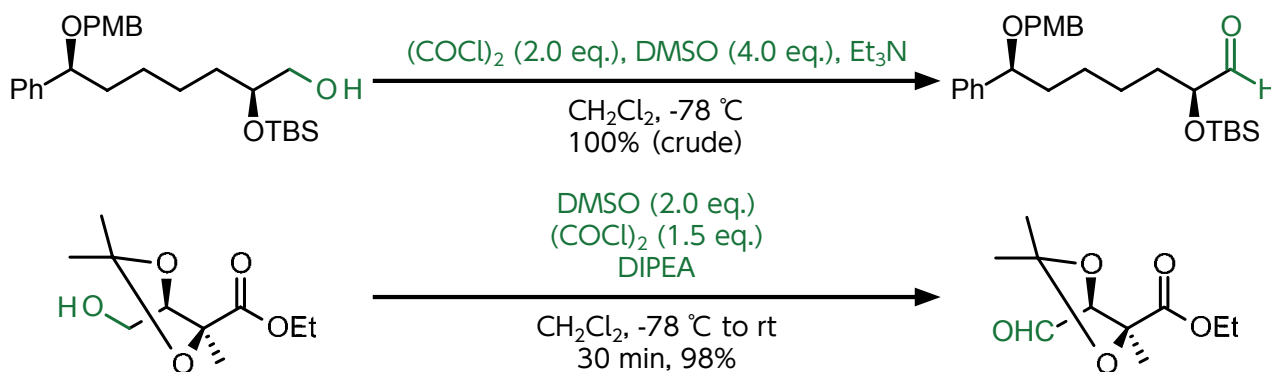
- ジメチルスルホキシドとオキサリルクロリドから活性種を発生させる。
- 低コストのため広く使用される。
- 悪臭原因のジメチルスルフィドと一酸化炭素を副生することが欠点。
- オキサリルクロリドの代わりにTFAAを用いる手法もある。



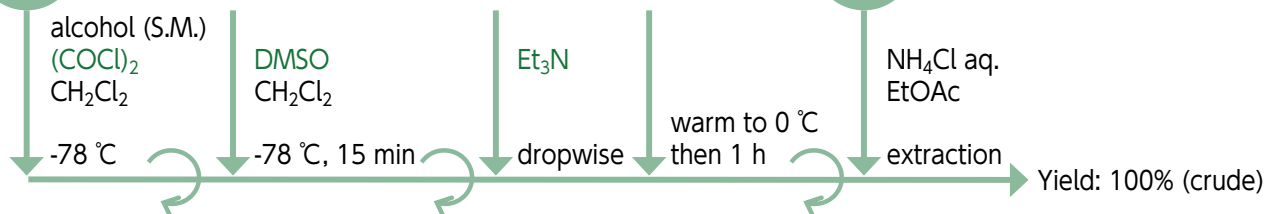
DMSO, (COCl)₂, Base

アルコールの酸化

反応例^{[b],[c]}



反応



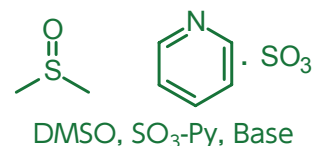
精製

注意点

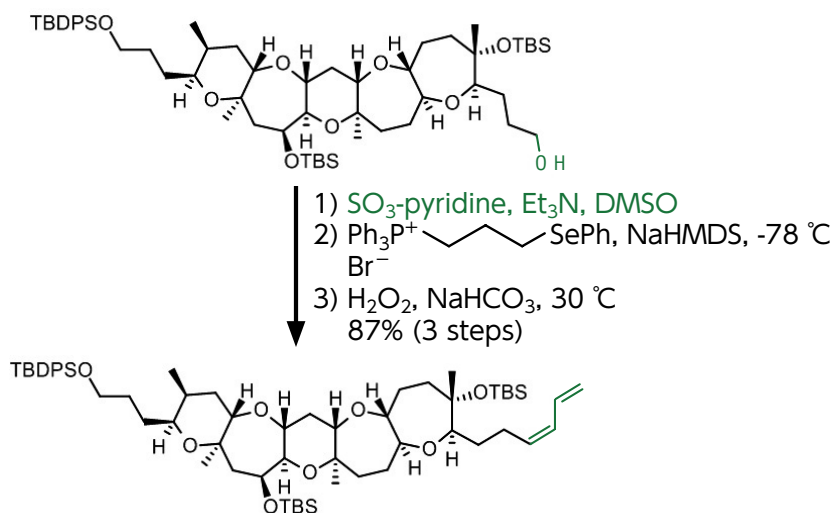
1. DMSOとオキサリルクロリドから生成するクロロスルホニウム塩は-60 °C付近で分解するため、温度コントロールが重要となる。
2. ジメチルスルフィドは大変な悪臭を放つため、使用後の容器などは次亜塩素酸ナトリウム溶液などで洗浄する事が推奨される。または、DMSOの代わりにドデシルメチルスルホキシドを使用することで、不快な臭いを低減できる。

Parrikh-Doering 酸化

- DMSOとSO₃-Py錯体を反応系に使用する。
- 室温で反応が進行する。



反応例^[d]



アルコールの酸化

反応

alcohol (S.M.)
DMSO
CH₂Cl₂
0 °C

SO₃-pyridine
Et₃N
rt, 1 h

精製

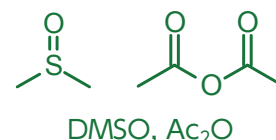
NH₄Cl aq.
CH₂Cl₂

extraction column

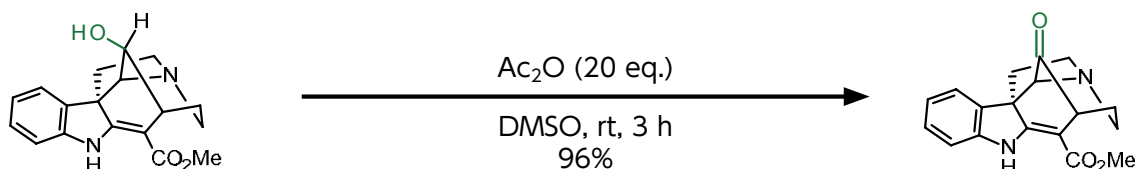
3 steps
Yield: 87%

Albright- Goldman 酸化

- DMSO中、無水酢酸を用いる酸化反応。
- 通常、室温で反応が進行する(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
Ac₂O
dry DMSO
rt, 3 h

精製

EtOAc
NaHCO₃ aq.

rt, 1 h
hydrolyze excess Ac₂O

EtOAc

extraction × 4

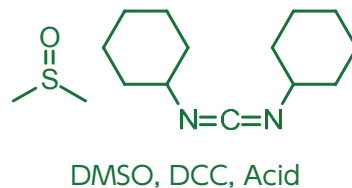
MgSO₄

dry

Yield: 96%

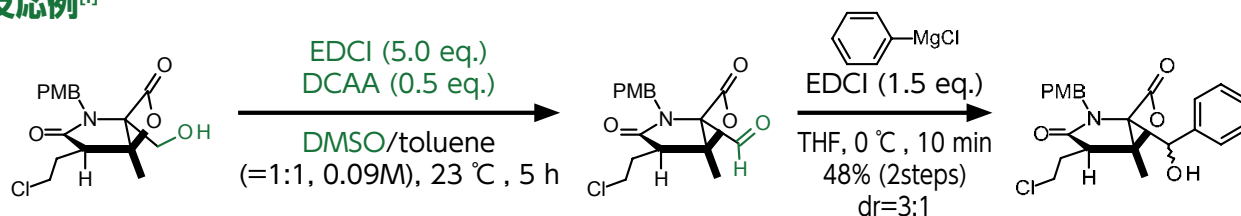
Pfizzner-Moffatt 酸化

- DMSOとDCCにより活性種を形成させる。
- Swern酸化と比較し悪臭がでない。
- 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)



アルコールの酸化

反応例^[f]



反応

alcohol
DMSO
toluene

EDCI
DCAA
rt, 5 h

反応2

Next step
Grignard reaction

精製

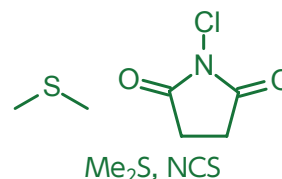
sat. NH₄Cl
ether
extraction

column

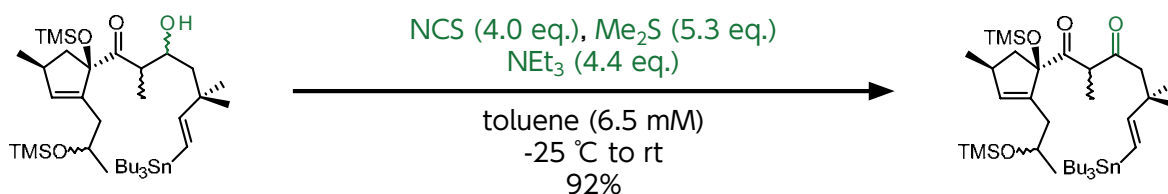
Yield: 48% (2steps)

Corey-Kim 酸化

- ジメチルスルフィドとN-クロロスチンイミドにより活性種を形成させる。
- 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級アルコールを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。^[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
-25 °C

Me₂S
40 min

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

-25 °C, 3 h

NEt₃
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	1,050
043-07216		500 ml	1,750
043-07211		3 L	7,000
041-07217		18 kg	照 会
155-01642	二塩化オキサリル (COCl) ₂	25 ml	3,150
157-01641		100 ml	10,000
159-01645		500 ml	26,000
208-02643	トリエチルアミン [危]	25 ml	900
202-02641		100 ml	1,200
202-02646		500 ml	1,950
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	4,200
323-43185		500 g	28,500

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 [危] [特麻原]	100 ml	1,100
011-00276		500 ml	1,850
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	1,800
042-01681		100 g	3,800
044-01685		500 g	11,500
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

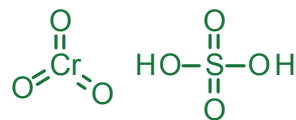
Corey-Kim 酸化

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	2,300
136-05916		500 ml	5,100
354-13862	<i>N</i> -クロロこはく酸イミド	25 g	3,500
358-13865		500 g	16,000
040-28581	ドデシルメチルスルフィド [危] [Ref]	10 g	6,000
046-28583		50 g	21,000

クロム酸酸化

Jones 酸化

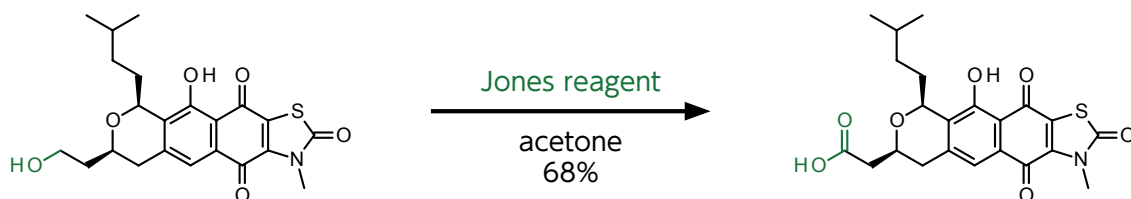
- 第1級アルコールはカルボン酸、第2級アルコールはケトンへと酸化。
- 反応操作は三酸化クロムと希硫酸の溶液をアセトン溶液に滴下させ行う。
- 反応は速やかに進行、色の変化による反応追跡が可能。
- 反応処理はショートパッドカラムにて精製。



CrO₃, H₂SO₄ aq.

アルコールの酸化

反応例^[a]



反応

alcohol (S.M.)
acetone
rt

Jones reagent
a deep orange color
persisted
dropwise

精製

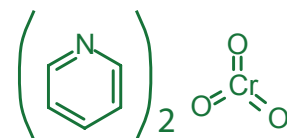
water
AcOEt
extraction

short pad
column

Yield: 68 %

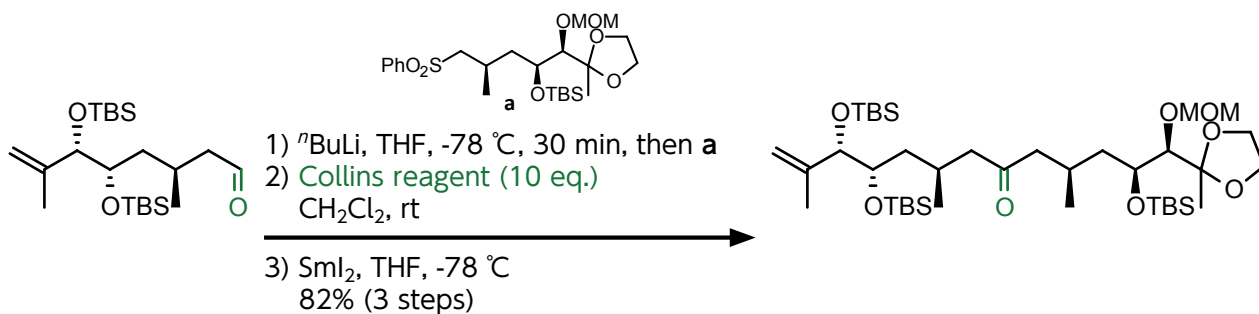
Collins 酸化

- 試薬の調製は三酸化クロムをピリジンに溶解させる行う。
- 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。



CrO₃ · 2Py

反応例^[b]



反応

alcohol
CH₂Cl₂
0 °C

Collins reagent
1 h, rt

精製

filtration on Al₂O₃

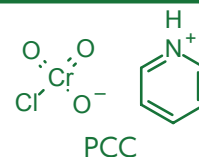
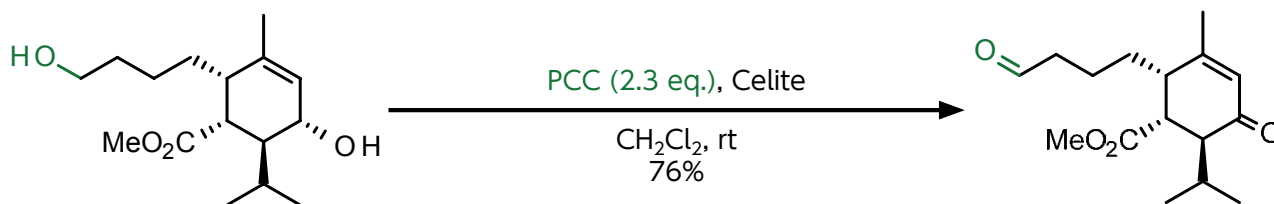
aq. CuSO₄
brine
extraction

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
Celite
CH₂Cl₂
0 °C

PCC

30 min

SiO₂

2 h, rt.

精製

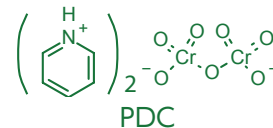
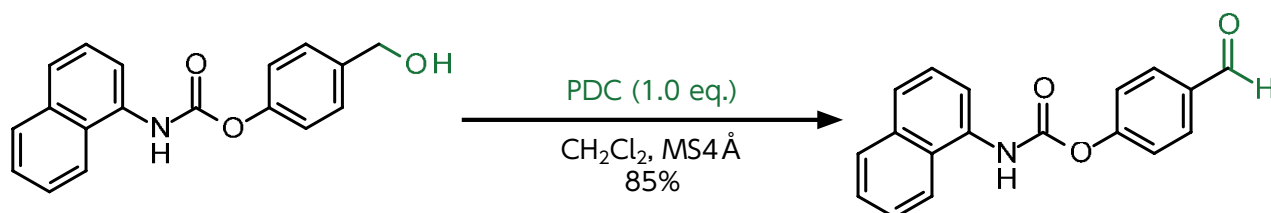
evaporation

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

dilute

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) 危 劇-II	10 g	2,000
037-03232		25 g	2,200
039-03231		100 g	4,200
031-03235		500 g	7,700
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)
上記記載	酸化クロム(VI) 危 劇-II		
162-05313	ピリジン 危	100 ml	1,250
166-05316		500 ml	3,050
166-05311		3 L	13,000

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	3,800
357-24445		500 g	22,500

金属アルコキシドによる酸化

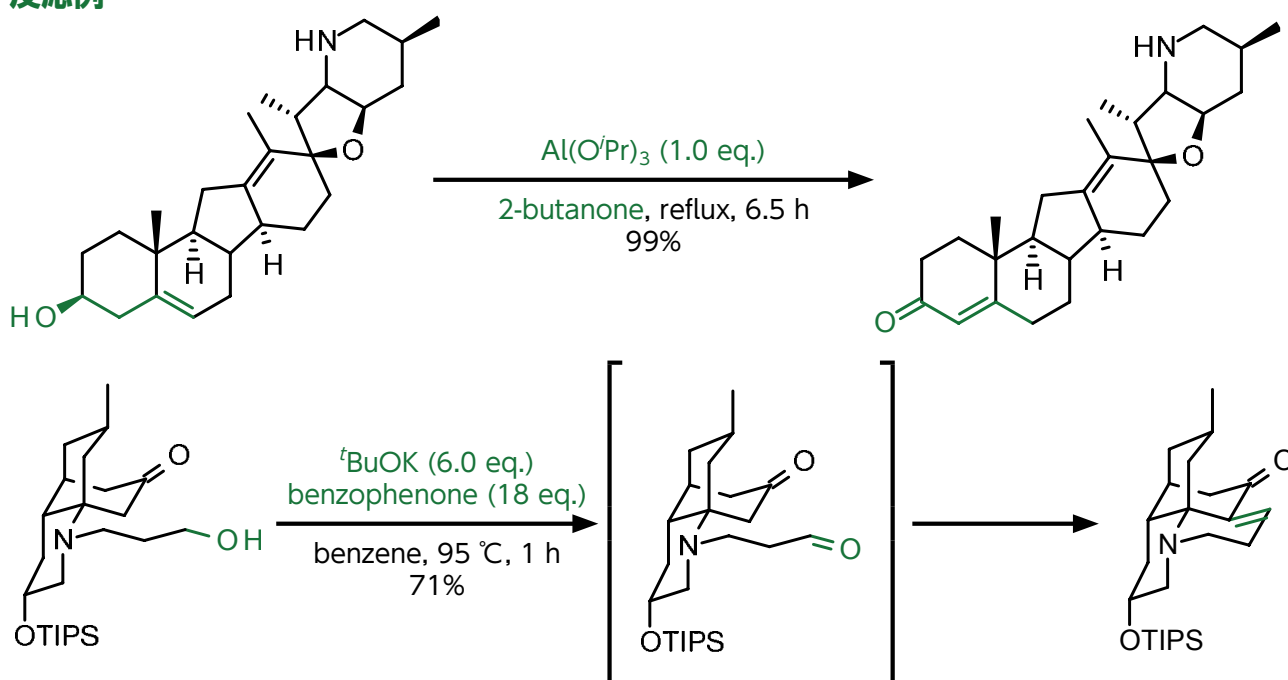
Oppenauer 酸化

- 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^{[a],[b]}



反応

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

reflux, 6.5 h

精製

EtOAc
sat. sodium potassium
tartrate

rt, 30 min

1M NaOH
and
extraction

Na_2SO_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	25 g	1,650
016-16015		500 g	4,900

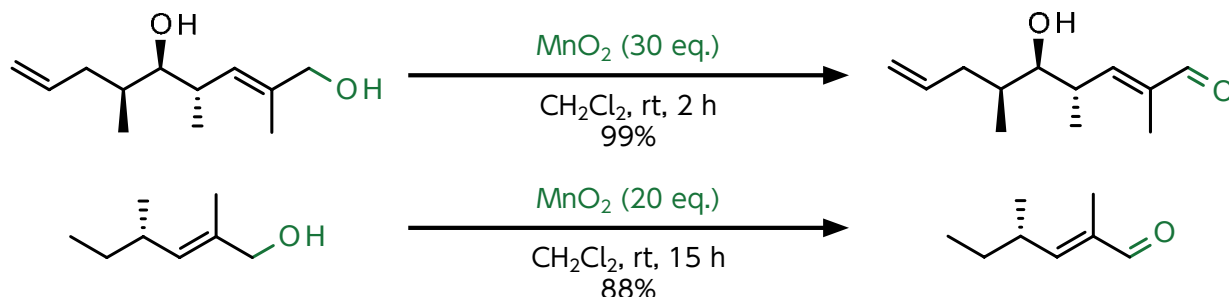
マンガン酸酸化

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。
- アリー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。

アルコールの酸化

反応例^{[a],[b]}



反応

精製

alcohol (S.M.)

MnO_2

CH_2Cl_2

rt, 2 h

celite column

and

solvent removal

Yield: 99%

〈参考文献〉

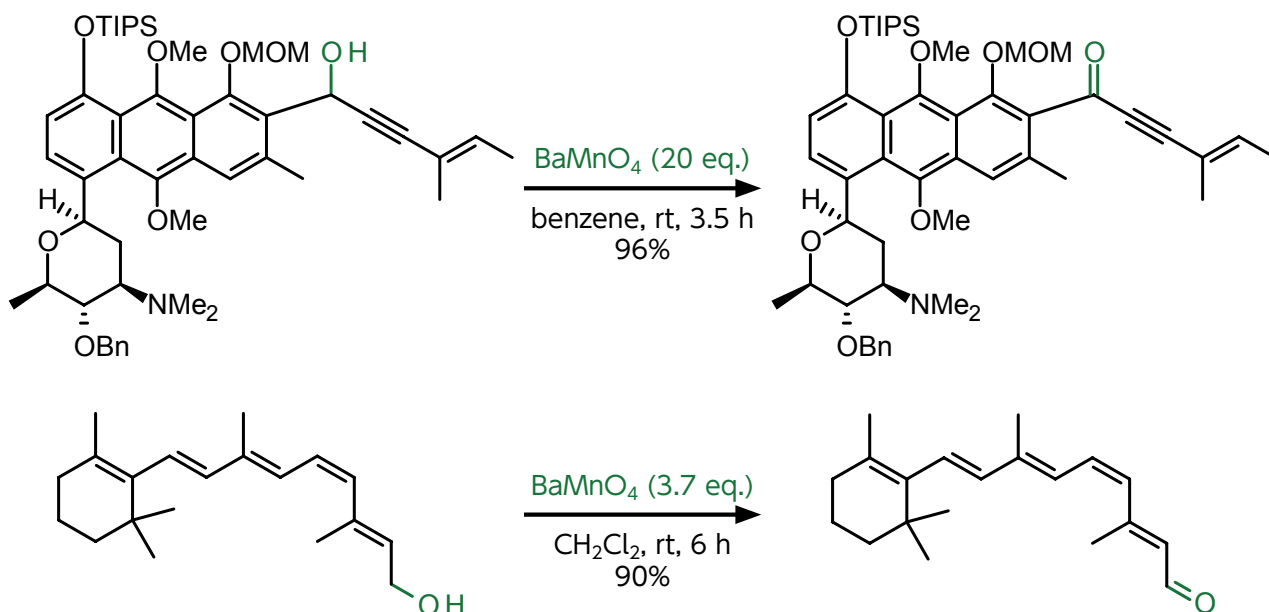
[a] Jahns, C., Hoffmann, T., Müller, S., Gerth, K., Washausen, P., Höfle, G., Reichenbach, H., Kalesse, M. and Müller, R.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5239 (2012).

[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する。
- 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する。
- 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

精製

alcohol (S.M.)
benzeneBaMnO₄
in benzene
(dropwise)

rt

rt, 3.5h

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).

NEW

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 Ⅲ	5 g	照会
022-18492		25 g	照会
020-18493		100 g	照会

モリブデン酸酸化

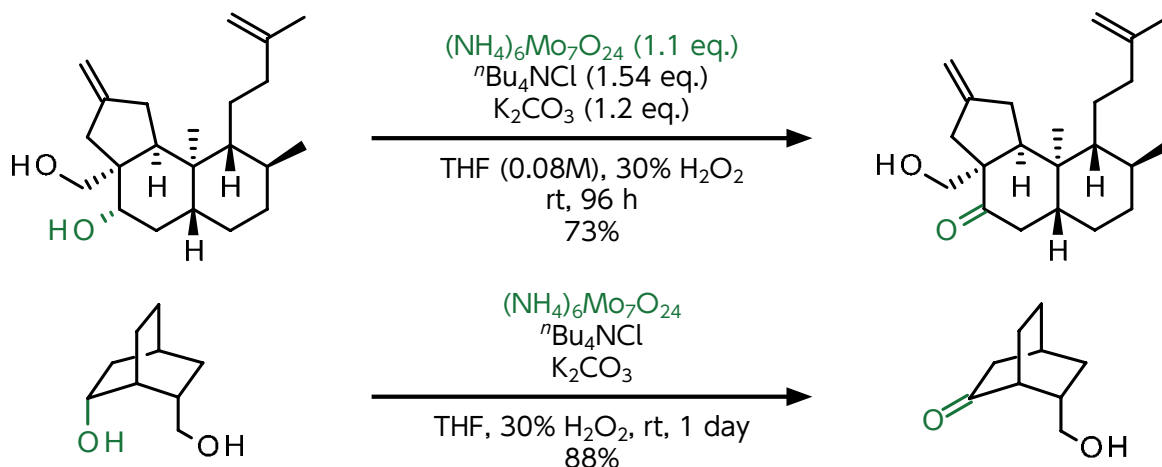
Trost 酸化

● 第2級アルコールを選択的にケトンへ酸化する。



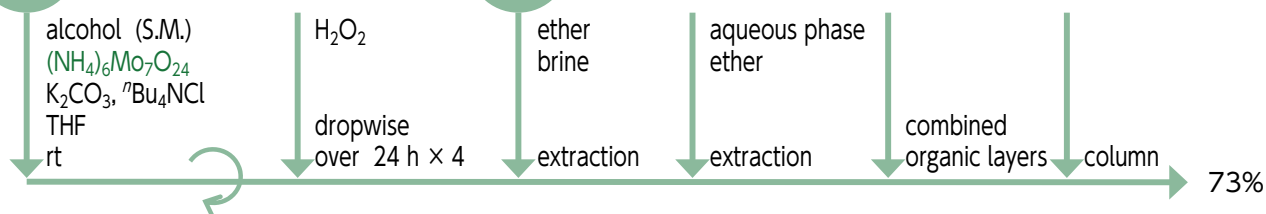
アルコールの酸化

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 (ABT 30%) 劇-II	500 ml	850
088-01187		20 kg	照会
168-03492	炭酸カリウム	25 g	1,380
160-03491		100 g	1,900
162-03495		500 g	3,200
168-03497		15 kg	照会
166-25392	炭酸カリウム, 微細粉末	25 g	2,500
NEW 168-25391		100 g	2,800
160-25395		500 g	3,700

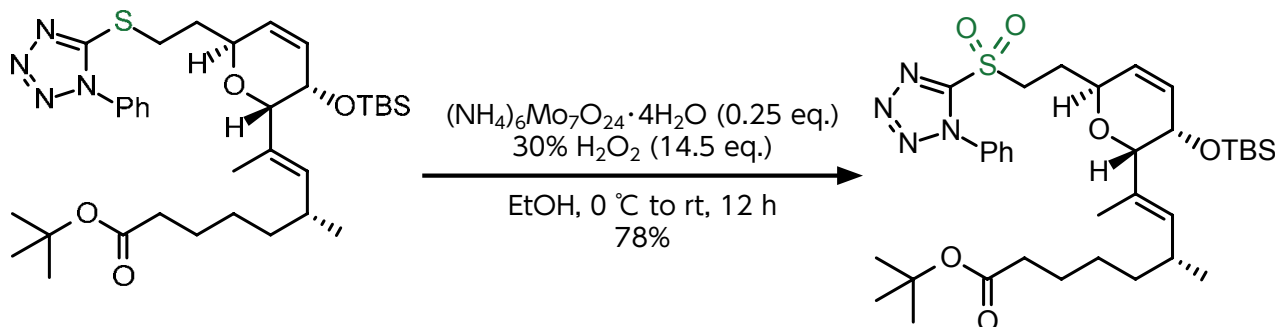
スルフィドの酸化

- 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。

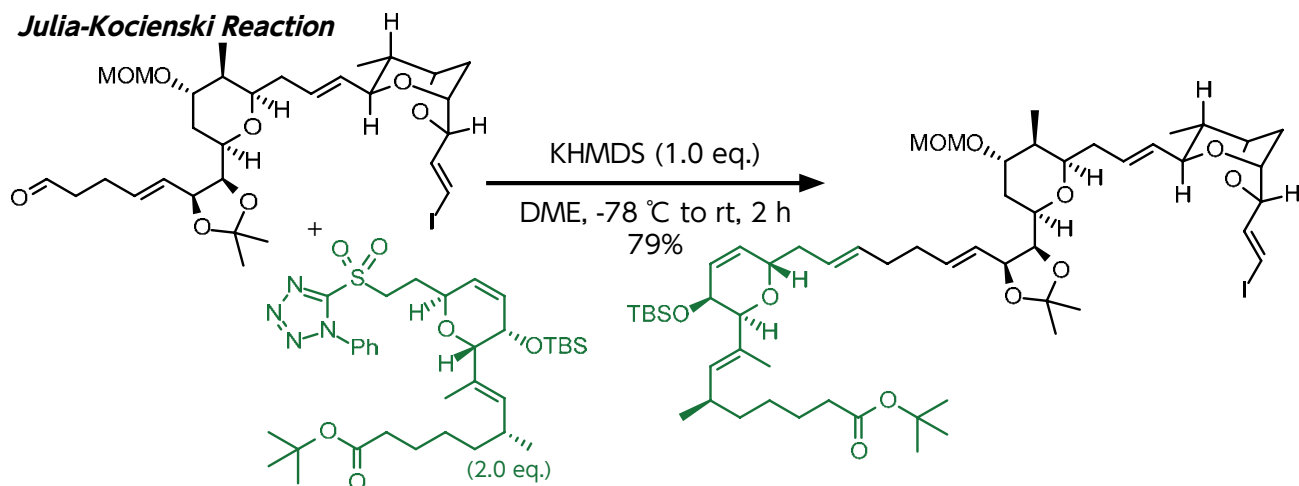


アルコールの酸化

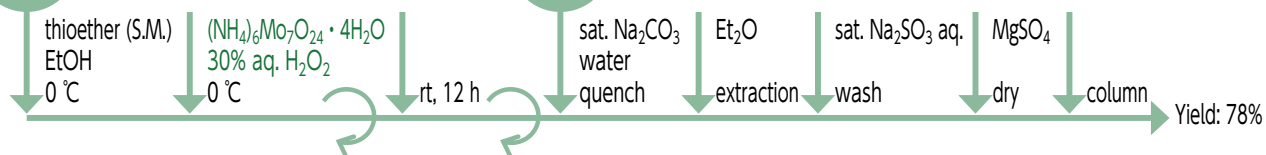
反応例^[c]



Julia-Kocienski Reaction



反応



〈参考文献〉

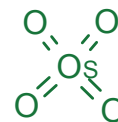
[c] Crimmins, M. T., Haley, M. W. and O' Bryan, E. A. : *Org. Lett.*, **13**, 4712 (2011).

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	4,400

ジヒドロキシル化反応

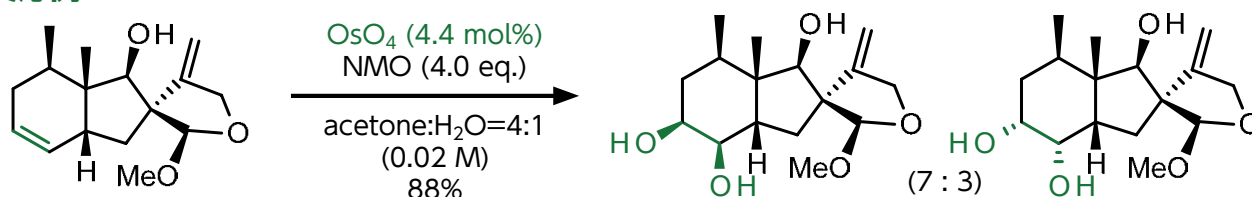
オスミウム酸化

- アルケンをジヒドロキシル化する。
- 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。



酸化オスミウム (Ⅷ)

反応例^[a]



反応

olefin (S.M.)
acetone, H₂O

rt

精製

OsO₄ in ^tBuOH
NMO · H₂O

rt, 24 h

NaHSO₃

30 min

brine
EtOAc

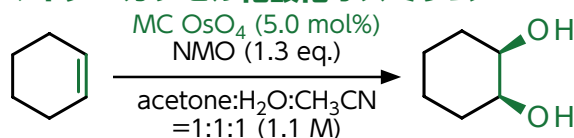
extraction

column

Yield: 88%

ジオール
エポキシド
ラクトン化

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

alkene (S.M.)
acetone
H₂O, CH₃CN

rt

精製

MC OsO₄
NMO · H₂O

rt, 6-48 h

catalyst

filtration

MeOH

washed
catalyst

column

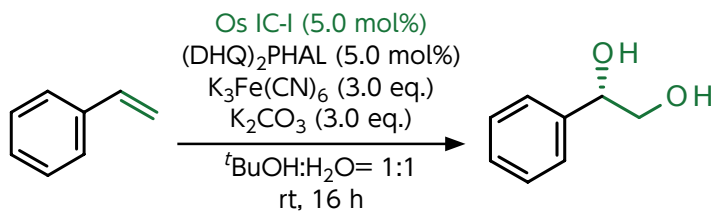
〈参考文献〉

[a] Handore, K. L. and Reddy, D. S. : *Org. Lett.*, **15**, 1894 (2013).

[b] Nagayama, S., Endo, M. and Kobayashi, S. : *J. Org. Chem.*, **63**, 6094 (1998).

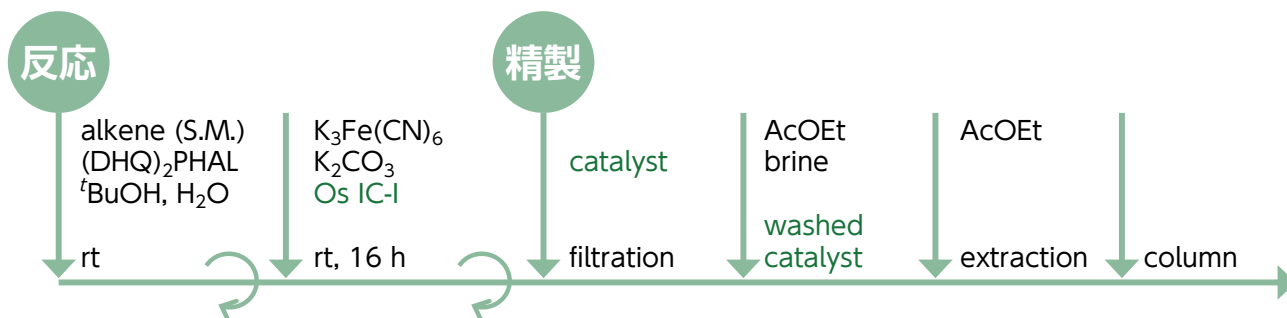
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
153-00401		100 mg	5,600
159-00403	酸化オスミウム(Ⅷ) ^{Ref}	500 mg	8,100
157-00404		1 g	10,800
168-17221	オスミウム(Ⅵ)酸カリウム二水和物	1 g	11,000
153-02081	酸化オスミウム(Ⅷ), マイクロカプセル化	1 g	15,000
326-21092		25 g	6,800
324-21093	4-メチルモルホリンN-オキシド ^{Ref}	100 g	19,000

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

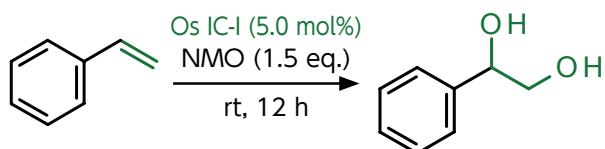


Run	1	2	3
Yield (%)	85	85	83
ee(%)	92	92	90

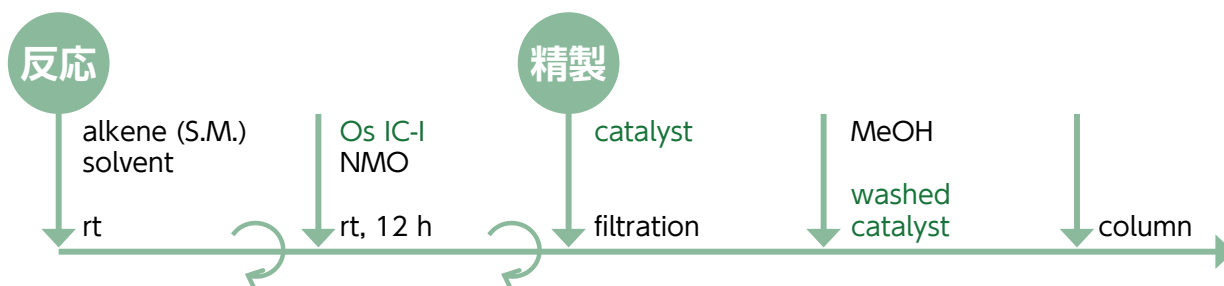
Os IC-I: 酸化オスミウム, 固定化触媒 I



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:AcOEt (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

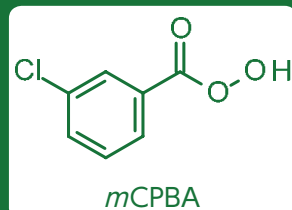
< 関連製品 >

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	1 g	20,000
163-24121	PI酸化オスミウム(VIII)	1 g	25,000
160-24491	PI酸化オスミウムII型	1 g	25,000

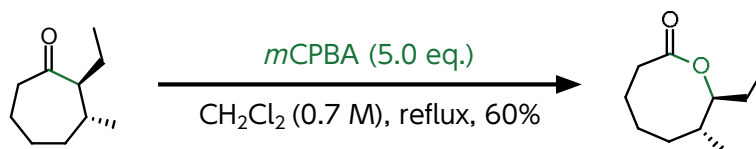
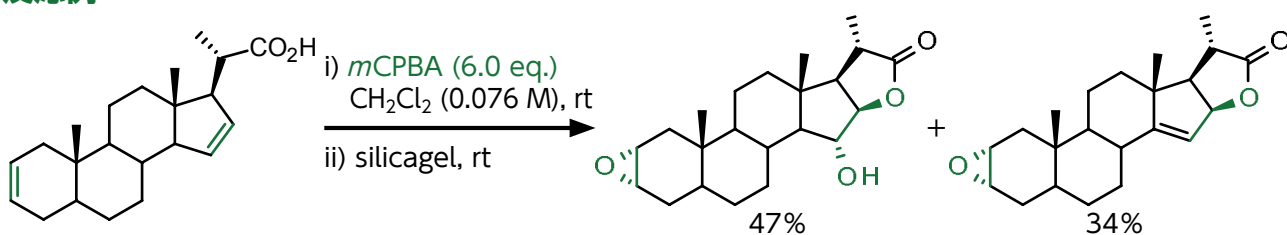
エポキシド、ラクトン化反応^[a]

Baeyer-Villiger反応

- ケトンをエステル、ラクトンに変換する。(転位中心の立体化学は保持)
- ビニル化合物はエポキシドへ変換される。
- 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。



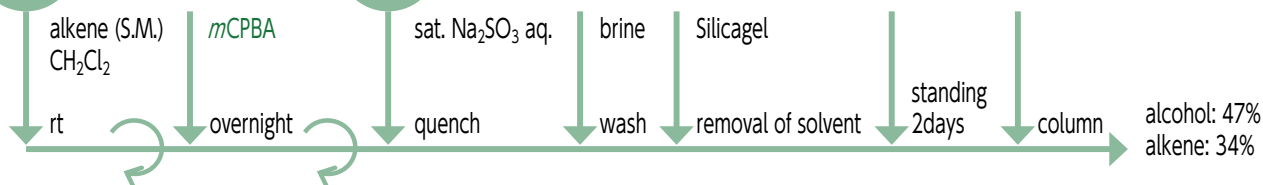
反応例^{[b],[c]}



ジオール
エポキシド
ラクトン化

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., Minnard, A. J. : *Chan. Eur. J.*, **14**, 4157 (2008).

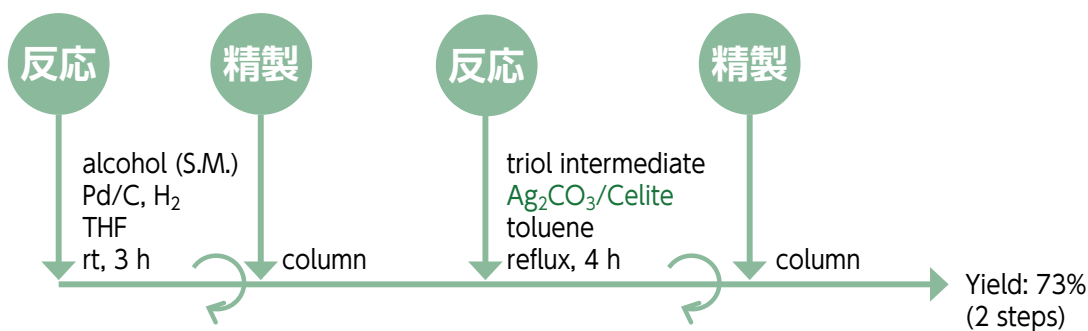
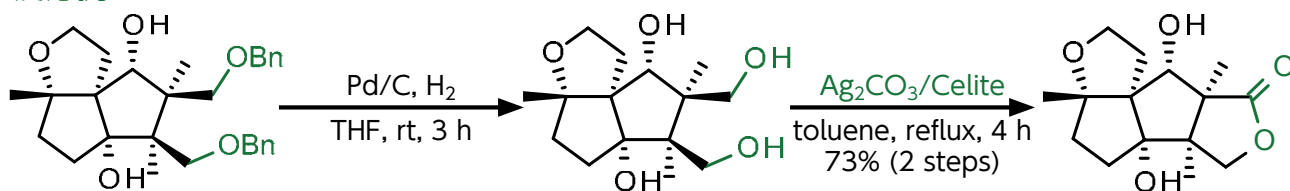
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
031-17282	<i>m</i> -クロロ過安息香酸 (水分含有) (<i>m</i> CPBA) ^{Ref} ^危	25 g	5,900
033-17281		100 g	13,500
035-17285		500 g	53,000
142-01852	<i>p</i> -ニトロ安息香酸	25 g	2,400
146-01855		500 g	5,100
020-00982	安息香酸	25 g	1,400
024-00985		500 g	3,650
017-00256	酢酸 ^危	500 ml	1,000
017-00251		3 L	4,750
015-00257		20 kg	照会
204-02743	トリフルオロ酢酸 ^{Ref}	25 ml	1,600
208-02741		100 ml	5,000
208-02746		500 ml	14,500

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。

Ag₂CO₃ / Celite

反応例^[a]



〈参考文献〉

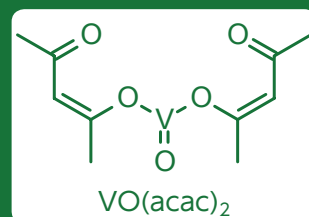
[a] Shi, L., Meyer, K. and Greaney, M. F. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9250 (2010).

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	2,450

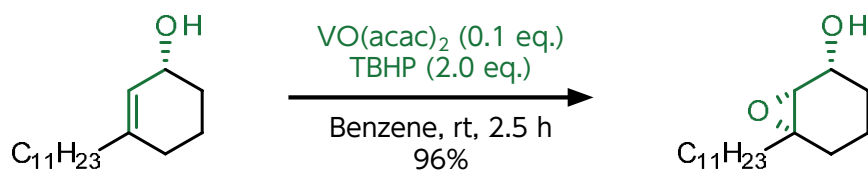
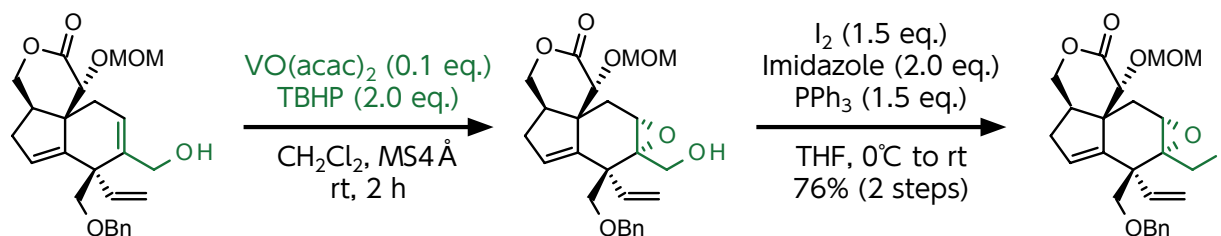
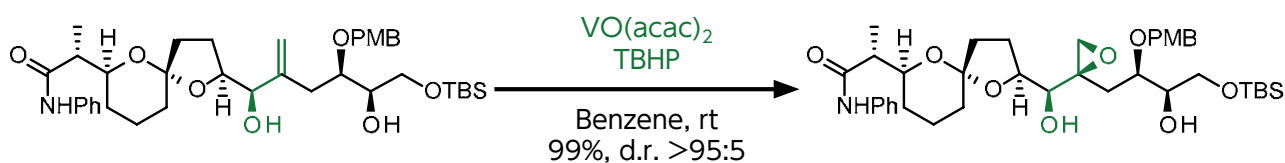
エポキシ化反応

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する。
- 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。

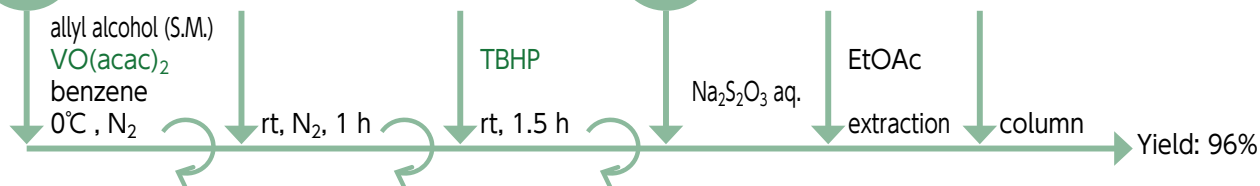


反応例^{[a],[b]}



ジオール エポキシド
ラクトン化

反応



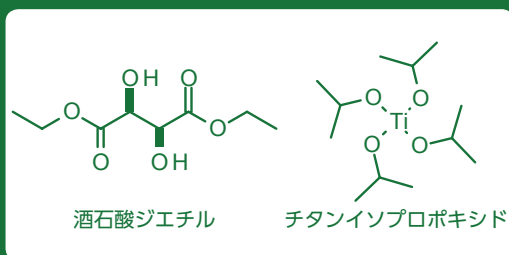
〈参考文献〉

- [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).

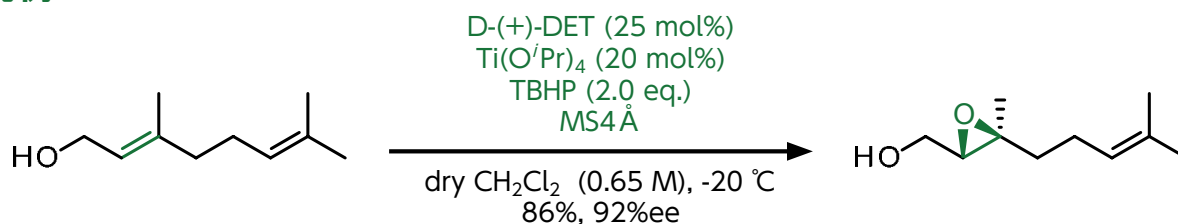
コード	品名	容量	希望納入価格(円)
558-16801	バナジウム(IV) ビス(アセチルアセトナト)オキシド [VO(acac) ₂]	50 g	13,900
554-16803		250 g	32,500
026-13451	70% <i>t</i> -ブチルヒドロペルオキシド溶液 Ref 危	100 ml	5,700
028-13455		500 ml	14,500

香月-Sharpless 不斉エポキシ化

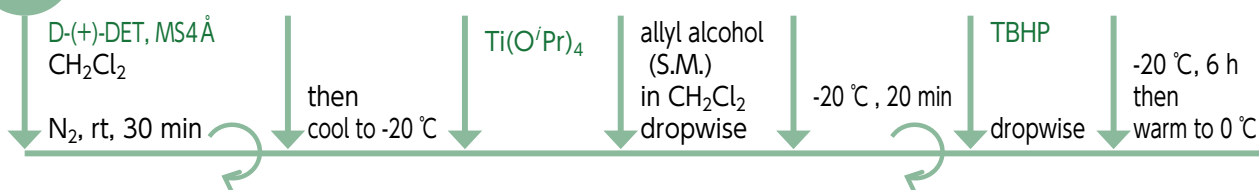
- アリルアルコールのエナンチオ選択的なエポキシ化反応。
- 光学活性な酒石酸ジエステルとチタンアルコールキシド、TBHPを用いる。
- 反応系にモレキュラーシーブス添加する条件が一般的。



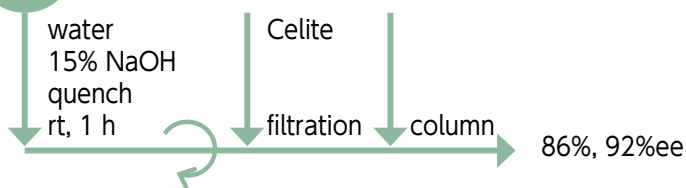
反応例^[a]



反応



精製



ジオール
エポキシド
ラクトン化

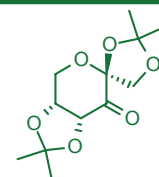
〈参考文献〉

[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	8,500
323-63683		250 g	50,000
047-07172	L(+)-酒石酸ジエチル 危	25 g	2,800
205-08172	チタンテトライソプロポキシド 危	25 ml	1,250
207-08176		500 ml	4,000
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
130-08655	モレキュラーシーブス 4A 1/8	500 g	3,200

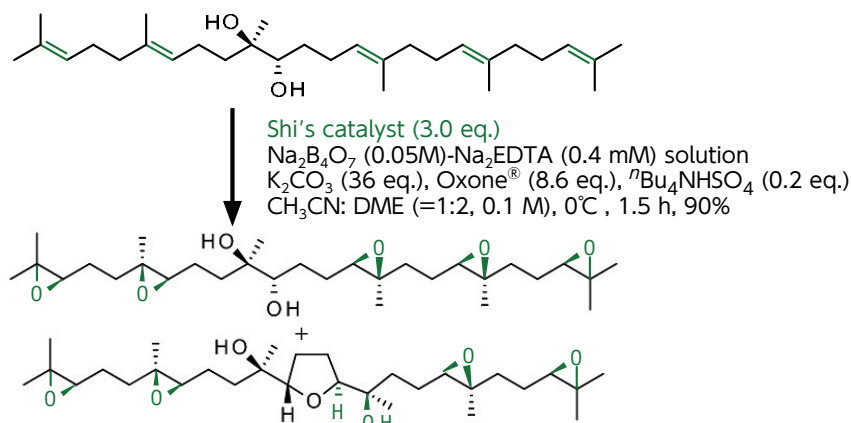
Shi不斉エポキシ化

- 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させる。
- pH = 10.5程度が最適といわれる。



Shi's catalyst

反応例^[a]



ジオール
エポキシド
ラクトン化

反応

alkene (S.M.)
Shi's catalyst
Na₂B₄O₇ - Na₂EDTA
solution
^tBu₄NHSO₄
CH₃CN:DME
0 °C

Oxone® in Na₂EDTA aq.
K₂CO₃ in water
1.5 h

精製

AcOEt
water
extraction

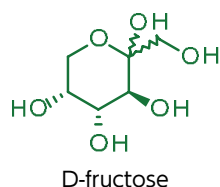
brine
water

Na₂SO₄
dry

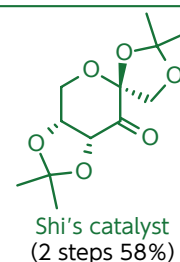
shortpad
column

Yield : 90%
(contain two products)

〈Shi触媒合成方法^[b]〉



- dimethoxypropane (0.6 eq.)
70% HClO₄ (0.5 eq.), acetone (0.28 M)
0°C to rt, 6 h
- PDC (0.73 eq.), Ac₂O (3.4 eq.)
CH₂Cl₂ (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	1,300
127-02765		500 g	3,300
042-06963	2,2-ジメトキシプロパン 〔危〕	25 ml	1,900
046-06966		500 ml	6,500
166-00713	過塩素酸 (60.0~62.0 w/w%) 〔危〕	100 g	2,900
162-00715		500 g	3,800
353-24442	ニクロム酸ピリジニウム 劇-III	25 g	3,800
357-24445		500 g	22,500

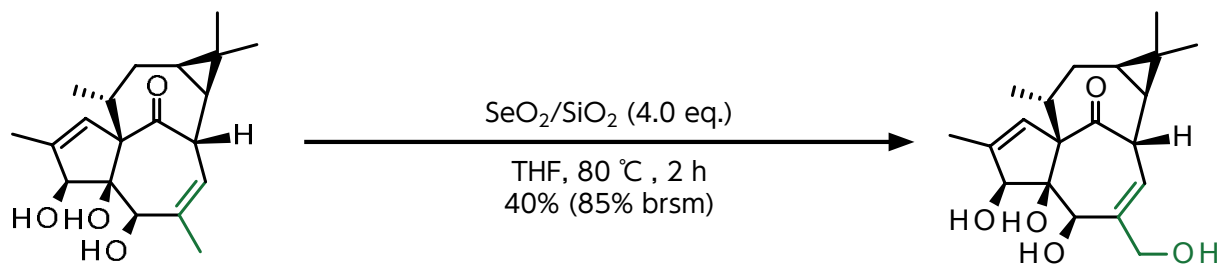
アリル位のヒドロキシル化

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。

SeO₂

反応例^[a]



反応

olefin (S.M.)
SeO₂/SiO₂
THF
80 °C, 2 h

精製

Celite column

column

Yield: 40% (85% brsm)

その他

〈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	100 ml	5,700
028-13455		500 ml	14,500

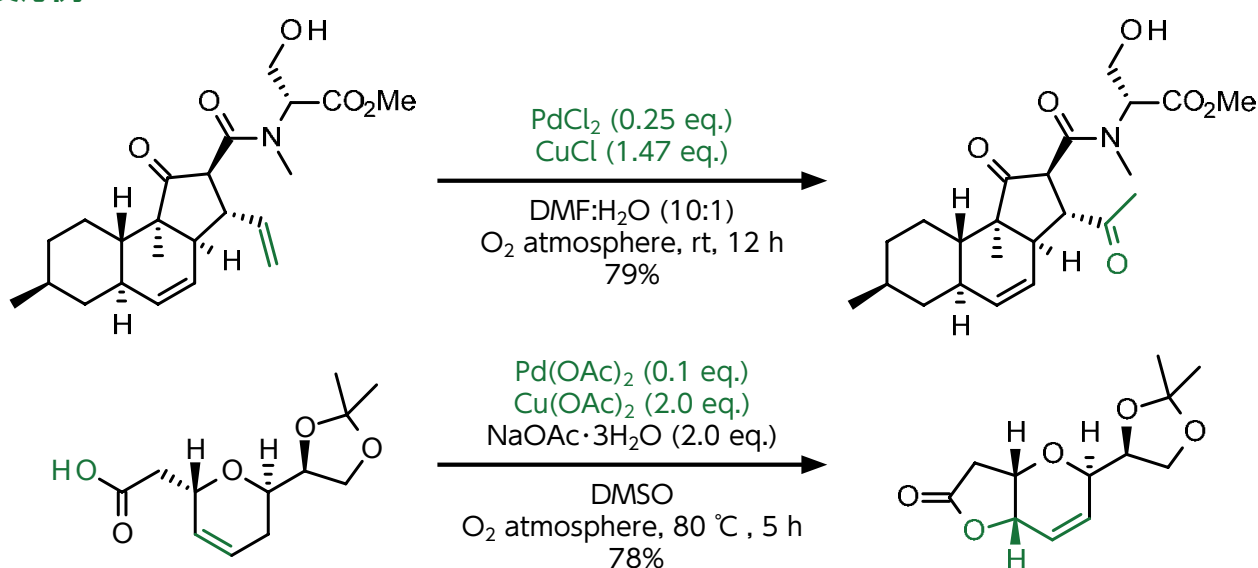
アルケンのカルボニル化

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する。
- 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、塩酸が発生する。
- 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).

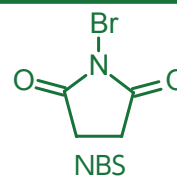
[b] Panarese, J. D. and Waters, S. P.: *Org. Lett.*, **11**, 5086 (2009).

コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
162-24711	塩化パラジウム	1 g	6,000
168-24713		5 g	20,000
160-24712		25 g	79,000
039-04152	塩化銅(I) 劇-III	25 g	1,600
031-04151		100 g	3,700
033-04155		500 g	5,000

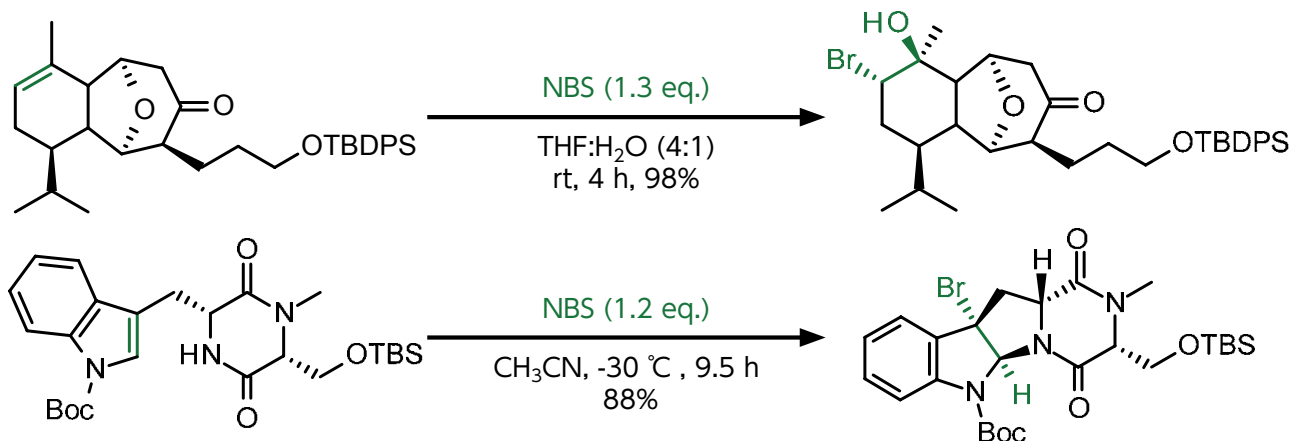
ブロモヒドリン, エポキシド化

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。

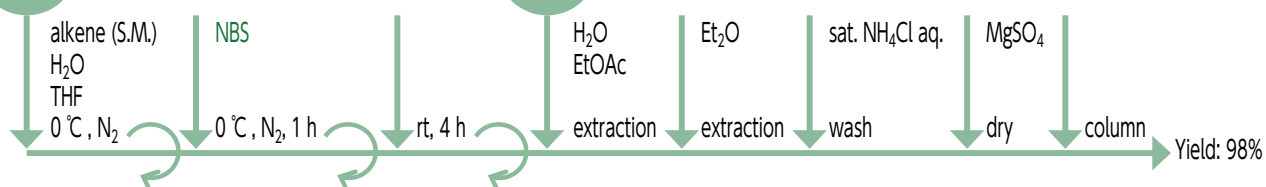


反応例^{[a], [b]}



反応

精製



〈参考文献〉

[a] Molander, G. A., Czakó, 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).

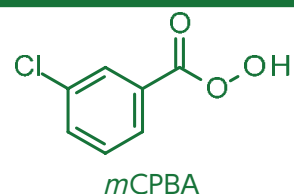
コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
021-07232	N-ブロモスクシンイミド ^{Ref}	25 g	1,550
023-07231		100 g	3,000
025-07235		500 g	8,200

その他

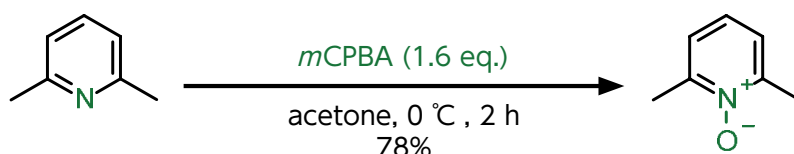
N-オキシド化

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).

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
329-96851	メチルトリオキソレニウム(VII)	500 mg	18,000

N-オキシド化合物

	コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
NEW	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	5,000
166-18981	100 g		11,000	
NEW	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
	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	6,800
	324-21093		100 g	19,000

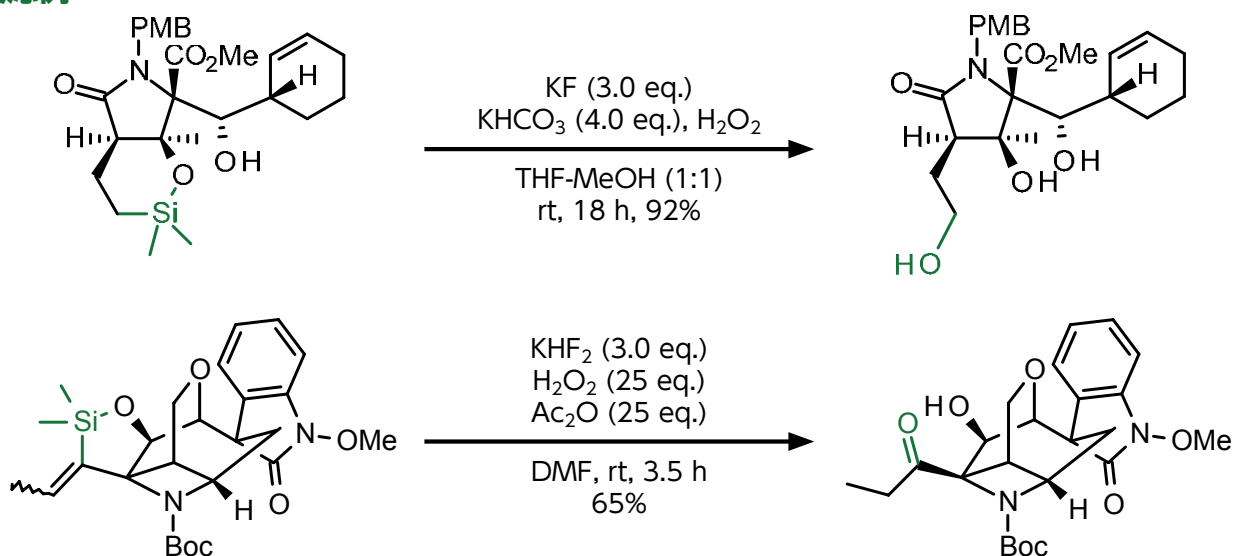
C-Si結合のC-OH化反応

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結合が生成する。
- 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。



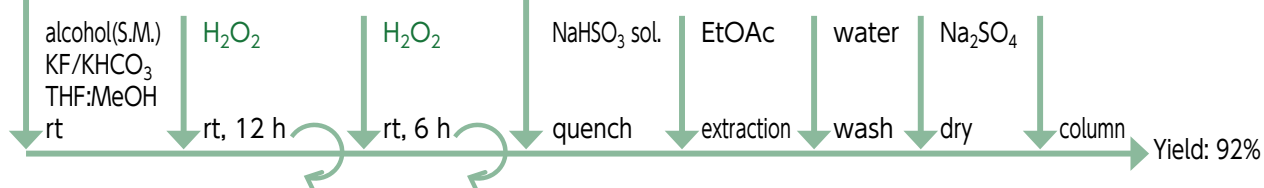
反応例 [a], [b]



その他

反応

精製



〈参考文献〉

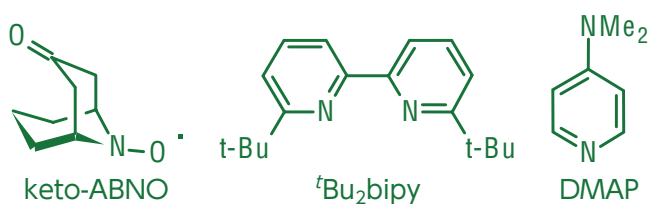
- [a] Reddy, L. R., Saravanan, P. and Corey, E. J. : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6230 (2004).
 [b] Diethelm, S. and Carreira, E. M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8500 (2013).

コードNo.	品名	容量	希望納入価格(円)
081-04215	過酸化水素 劇-II	500 ml	1,050
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

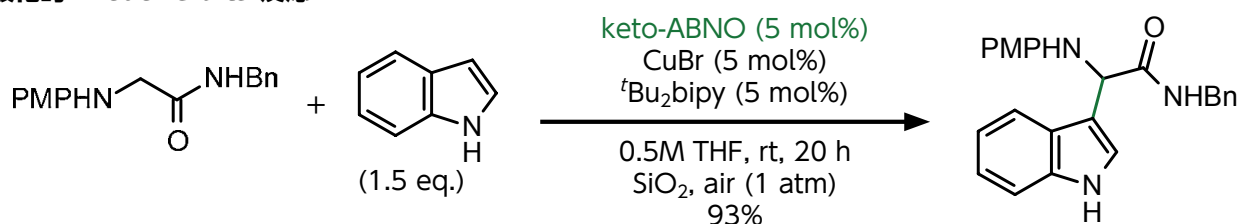
keto-ABNO酸化

- 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。

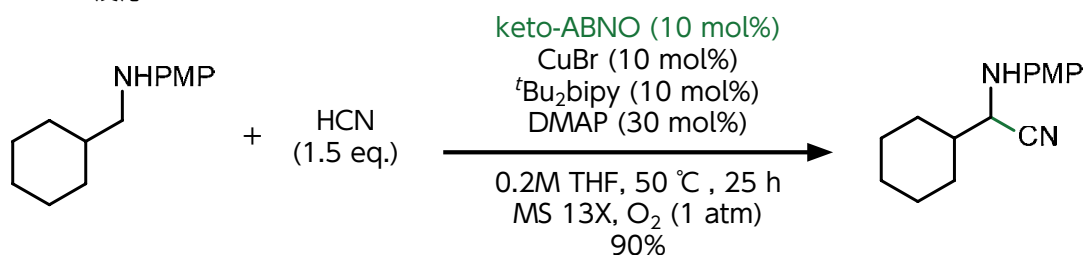


反応例^[a]

酸化的 *Friedel-Crafts* 反応

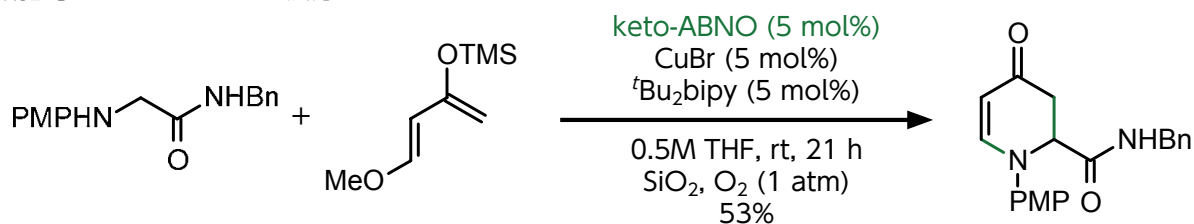


酸化的 *Strecker* 反応



¹⁾ HCN was generated by premixing of TMSCN and ^tBuOH.

酸化的 *aza-Diels-Alder* 反応



反応

keto-ABNO, ^tBu₂bipy
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).

	コード	品名	容量	希望納入価格(円)
NEW	016-25001	keto-ABNO* 	100 mg	8,000
	012-25003		1 g	42,000
NEW	041-33261	6,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビピリジル 【tBu 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	13,500
	046-19215		500 g	36,000
	034-19112	臭化銅(I)  -III	25 g	2,100
	038-19115		500 g	8,000
	039-12881	臭化銅(I), 99.9%  -III	10 g	2,800
	037-12882		25 g	5,200

*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。

Refr…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-I…特定毒物 毒-I 毒-II…毒物 劇-I 劇-II 劇-III…劇物 毒…毒薬 劇…劇薬 危…危険物 向…向精神薬 特麻…特定麻薬向精神薬原料
化1…化審法 第一種特定化学物質 化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 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掲載しております。
 ダイオキシン類…特に法的な規制はございませんが、取扱いに際し特に厳重を要するため、「ダイオキシン類」を試験研究用に使用することを確認する証を掲載しております。
 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。

※本カタログに記載されておりますのは上記主要な法規に関するのみであり、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 Siyaku.com よりご確認ください。

- 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、「医薬品」、「食品」、「家庭用品」などとして使用できません。
- 希望納入価格には消費税などが含まれておりません。●希望納入価格は予告なく変更する場合がございますがご了承下さい。

和光純薬工業株式会社

本 社：〒540-8605 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 TEL: 06-6203-1788(学術課)
 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: 03-3270-8243(学術課)
 ●九州営業所 TEL: 092-622-1005 ●中国営業所 TEL: 082-285-6381
 ●東海営業所 TEL: 052-772-0788 ●藤沢営業所 TEL: 0466-29-0351
 ●筑波営業所 TEL: 029-858-2278 ●東北営業所 TEL: 022-222-3072
 ●北海道営業所 TEL: 011-271-0285

フリーダイヤル: 0120-052-099 フリーファックス: 0120-052-806
●Wako Chemicals USA, Inc. **●Wako Chemicals GmbH (Europe Office)**
<http://www.wakousa.com> <http://www.wako-chemicals.de>
Head Office (Richmond, VA) Tel: +49-2131-311-0
 Tel: +1-804-714-1920
Los Angeles Sales Office (CA)
 Tel: +1-949-679-1700
Boston Sales Office (MA)
 Tel: +1-617-354-6772