

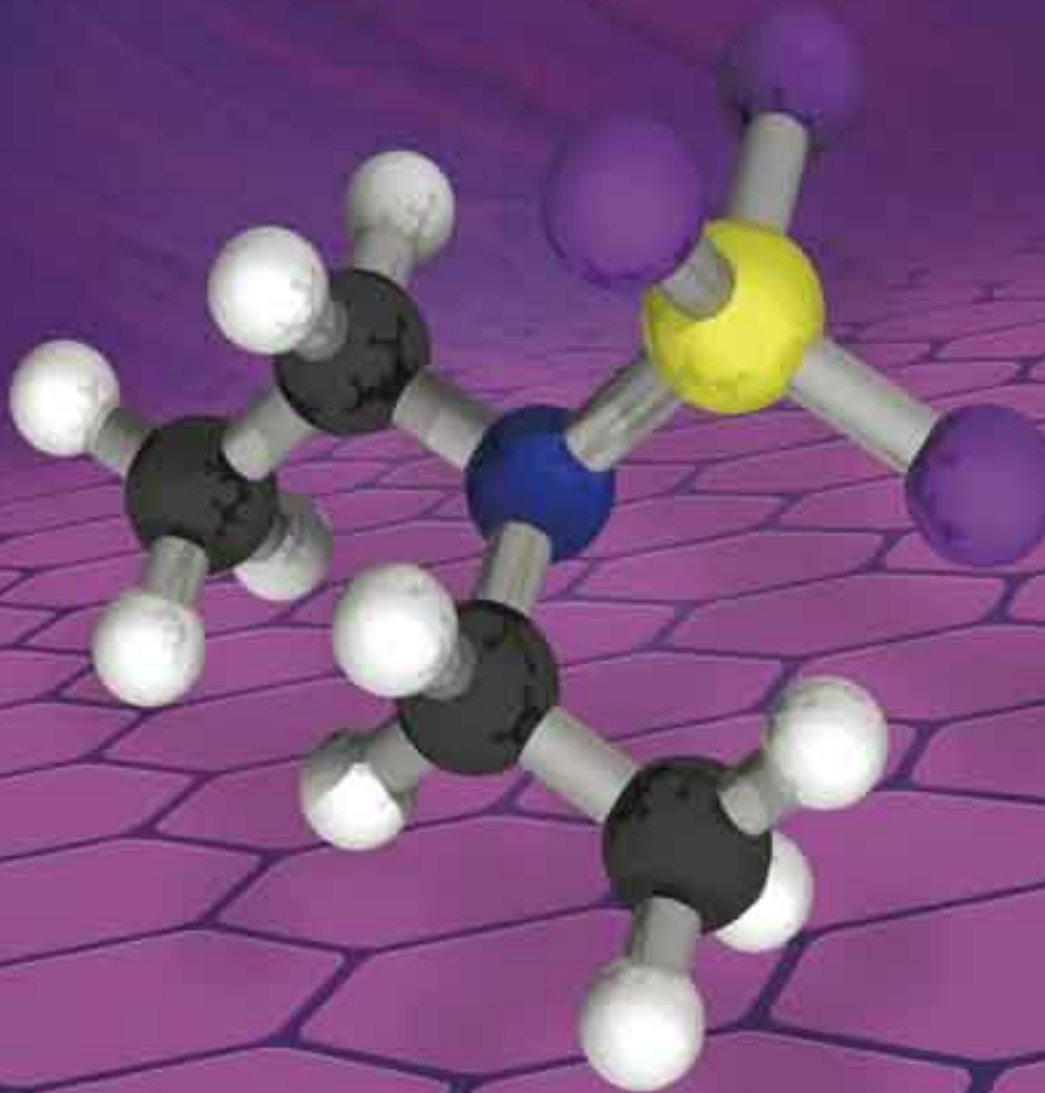


ChemFiles

Synthetic Methods

Oxidation

—酸化反応—



Vol. 5 No. 1

Iodotoluene difluoride

Diethylaminosulfur
trifluoride (DAST)

Selectfluor™

Ishikawa's Reagent

Other Reagents
for Fluorination

Dess–Martin Periodinane

Bis(pyridine)iodonium
tetrafluoroborate

Magnesium
bis(monoperoxyphthalate)
hexahydrate

Chloramine-T

Other Reagents for Oxidation

Introduction

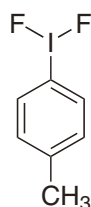
Aldrichの別冊カタログChemFilesから、ある有機合成反応を特集した Synthetic Methodsシリーズを新たにお届けします。その第1弾は酸化反応です。

今後、不斉合成反応や還元反応などを取り上げていく予定です。ご希望のテーマがあれば sialjpts@sial.com までお気軽にリクエストをお寄せください。

酸化反応は有機化学において最も基本的な反応の一つであり、様々な酸化剤や酸化反応が研究されてきました。しかし、酸化部位の選択性と基質に対する汎用性を共に兼ね備えた酸化剤の数はそれほど多くはありません。穏やかな条件で酸化反応が進む酸化剤はさらに限られてきます。今回のChemFilesでは、従来から良く知られた酸化剤から新規な酸化剤まで、応用範囲の広い試薬をSigma-Aldrichの製品からセレクトしてご紹介いたします。

酸化剤の全製品リストは www.sigma-aldrich.com/oxidation に、また新製品は www.sigma-aldrich.com/newprod に掲載しておりますのでご利用ください。

NEW Iodotoluene difluoride



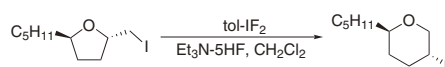
創薬化学、生物学、そして有機合成においてフッ素化合物の重要性は広く認められており、安全で穏やかな条件下で収率良く作用する新しいフッ素化試薬の発見は主要な研究テーマになっています。フッ素原子そのものあるいは求電子的なフッ素化試薬が多く有機合成反応で用いられていますが、そのほとんどは不安定で非常に反応性が高く、特殊な装置を必要としたり取り扱いに注意を要しました。そのような問題を解決したのが iodotoluene difluoride (tol-IF₂) です。この試薬は他の多くのフッ素化試薬に比べて毒性が少なく取り扱いが容易です。

tol-IF₂を用いて4-, 5-, 6-員環の環拡大を行った、フッ素置換環状エーテルの新しい合成法が報告されています(Scheme 1)¹。

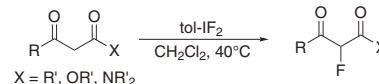
HF-アミン錯体不要の穏やかな条件下で、β-ケトエステル、β-ケトアミド、ジケテンの選択的なフッ素化が起こります(Scheme 2)。ジフルオロ口体の生成は認められていません²。

Fluoro-Pummerer反応によって、フェニルスルファニル酸エステルと1eq.のtol-IF₂はα-フルオロスルフィドを与えます。diethylaminosulfur trifluorideと異なり、2eq.のtol-IF₂はα,α-ジフルオロスルフィドを与え、3eq.のtol-IF₂はα,α-ジフルオロスルホキシドを与えます。この性質を利用して、3-fluoro-2(5H)-furanoneがワンポットで合成されています(Scheme 3)³。

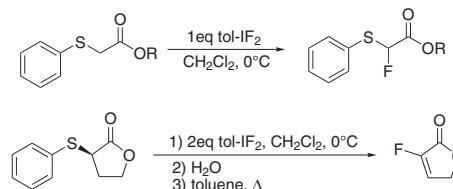
フェニルスルファニル酸ラクタムと1eq.のtol-IF₂から、不飽和ヘテロ環化合物が好収率で生成します。2eq.のtol-IF₂を用いた場合は、α-とβ-位でフッ素化が起こり、ジフルオロ口体がジアステレオマーとして得られます(Scheme 4)⁴。



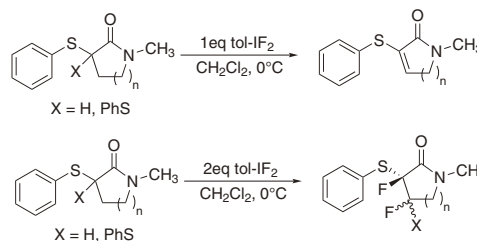
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



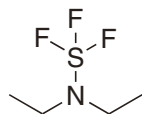
Scheme 4

4-Iodotoluene difluoride

65,111-7

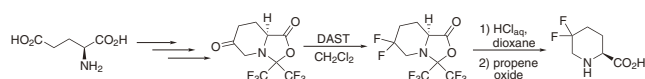
1 g	¥8,000
5 g	¥27,400

Diethylaminosulfur trifluoride (DAST)

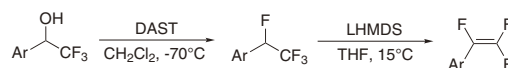


DASTは取り扱いが容易であることと汎用性の広さから非常によく用いられる求核的なフッ素化試薬です。アルコール、アルケノール、炭水化物、ケトン、スルフィド、エポキシド、シアノヒドリンなど様々な化合物の選択的フッ素化に用いられています。さらに、新たな環化反応にも有用であることが報告されています⁵。

DASTを用いた脱酸素-フッ素導入により、グルタミン酸から5,5-ジフルオロピコリン酸が得られています(Scheme 5)⁶。



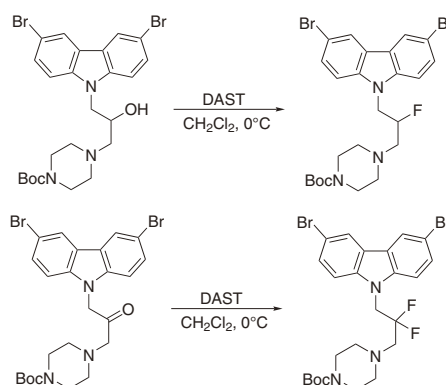
Scheme 5



Scheme 6

α -(trifluoromethyl)phenylethanolとDASTを反応させた後に、lithium bis(trimethylsilyl)amide (LHMDS)で脱ハロゲン化水素反応を行うことによって、1,2,2-トリフルオロスチレンが合成されました。この方法ではパラジウム触媒によるカップリング反応を経ることなくトリフルオロスチレンが得られます(Scheme 6)⁷。

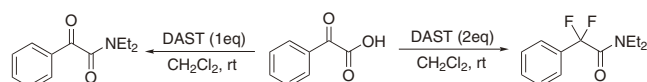
2-プロパノールの3,6-ジブromoカルバゾールピペラジン誘導体をDASTを用いてフッ素化する反応例が報告されています(Scheme 7)。このフッ素誘導体は、ミトコンドリア中のBid誘導型Bax活性化により誘起されるチトクロームC放出の低分子モジュレーターであることが示唆されています⁸。



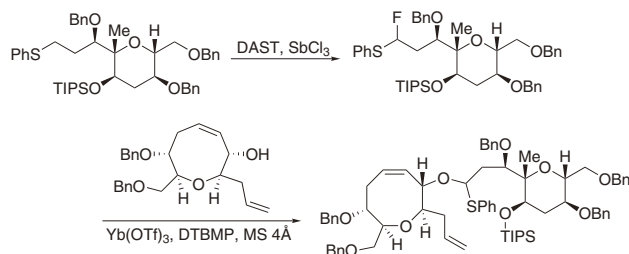
Scheme 7

フッ素化試薬としてDASTを用い、 α,α -ジフルオロアミドの直接フッ素化によるワンポット合成が報告されています(Scheme 8)。DASTの量を減らすことによって、 α -ケトアミドが生成します⁹。

α -フルオロスルフィドは、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ により2級アルコールとカップリングし、シガトキシン類の重要な中間体であるO,S-アセタールを生成します。この全合成において、 α -フルオロスルフィドは、DASTと触媒量の SbCl_3 を用いて水素原子を直接フッ素に置換して得られています(Scheme 9)¹⁰。



Scheme 8



Scheme 9

Diethylaminosulfur trifluoride (DAST)

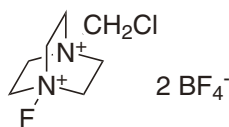
23,525-3	1 g	¥4,400
	5 g	¥12,600
	25 g	¥37,200
	125 g	¥131,000



バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 TEL:03-5796-7340 FAX:03-5796-7345 E-mail:sialjpcf@sial.com

Selectfluor™



Selectfluor™(1-chloromethyl-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane bis(tetrafluoroborate); F-TEDA)は、空気や湿気に対しても安定で揮発性が低く、非常に使いやすい求電子的なフッ素化試薬

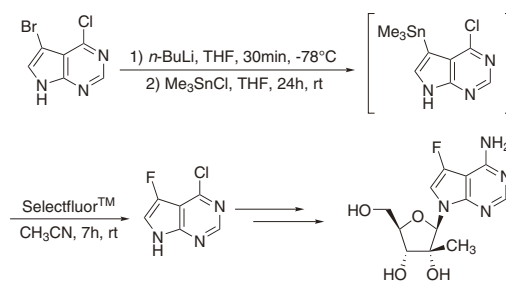
です。Selectfluor™は様々な有機化合物をワンステップでフッ素化することができ、しかも多くの場合に優れた立体選択性を示します¹¹。

C型肝炎ウイルスRNA複製の非細胞障害性ヌクレオシド系インヒビターがSelectfluor™を用いて合成されました(Scheme 10)。このリボヌクレオシドは2'-C-メチルアデノシンに比べて酵素耐性が大きく改善されています¹²。

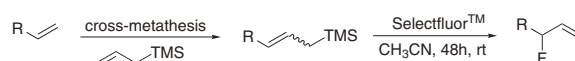
フッ化アリルはクロスメタセシスとそれに続く求電子的なフッ素導入-脱シリル化反応によって合成されます(scheme 11)。この合成経路によれば、DASTを用いて求核置換反応や開環反応を行うときにしばしば問題となる、アリル転移による副生成物の生成を抑えることができます¹³。

Selectfluor™は酸化反応以外にも有用です。ヨウ素からアルコールへ変換する際に、銀塩もしくは水銀塩の代わりにSelectfluor™を用いた例が報告されています(Scheme 12)。X=Clの時には、置換反応は塩素ではなくヨウ素部位でのみ起こります¹⁴。

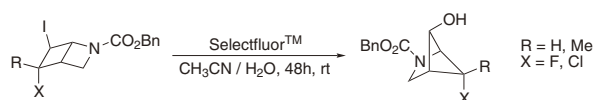
アンモニウムチオシアネートを用いて穏やかな条件下でβ-ヒドロキシチオシアネートを合成する際に、Selectfluor™が優れた触媒となることが知られています(Scheme 13)。この場合、Sc(OTf)₃やInCl₃などのルイス酸を用いたときのようにチイランは生成することなく、反応は室温で迅速に進みます¹⁵。



Scheme 10



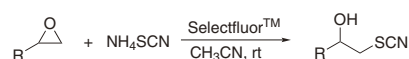
Scheme 11



Scheme 12

Selectfluor™, >95% in F+ active

43,947-9	5 g	¥3,700
	25 g	¥12,600



Scheme 13

Aldrich総合カタログ2005-2006 ADVANCING SCIENCE

より多くの製品情報と構造式を掲載するために、
カタログレイアウトを一新!

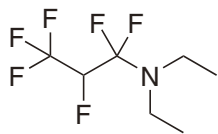
- 2,500点以上の新製品を追加
- 2万以上の構造式 / 分子式を表示
- 日本の法規制情報を表示*
- 最新の文献を掲載
- 包装容器を表示
- CAS番号・分子式・製品番号索引つき

※詳細は総合カタログ17,18ページをご覧ください。

カタログのご請求は、最寄りの試薬代理店または弊社テクニカルサポートへご請求ください。



Ishikawa's Reagent



石川試薬(N,N-diethyl-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropylamine)も有用なフッ素化試薬であることが知られています。最近の知見では、26-fluoroepothilone Bの全合成において、石川試薬がクリーンで再利用可能なフッ素導入試薬であることが示されています(Scheme 14)¹⁶。

石川試薬はまた、不飽和アルコールにfluoro(trifluoromethyl)methylene部位を導入できることも報告されています(Scheme 15)¹⁷。

Ishikawa's Reagent

56,499-0	25 g	¥15,100
	100 g	¥51,300

Other Reagents for Fluorination

Cesium fluoride, 99%

19,832-3	25 g	¥7,800
	100 g	¥17,400

Cesium fluoride, 99.9%

28,934-5	5 g	¥4,300
	25 g	¥9,800
	100 g	¥21,600

(Dimethylamino)sulfur trifluoride

24,821-5	5 g	¥16,400
	25 g	¥52,600

N-Fluorobenzenesulfonimide, 97%

39,271-5	1 g	¥2,800
	5 g	¥10,000

1-Fluoropyridinium tetrafluoroborate, 97%

37,726-0	1 g	¥10,300
	5 g	¥33,800

1-Fluoropyridinium triflate, 99%

32,365-9	1 g	¥12,400
	5 g	¥40,900

1-Fluoro-2,4,6-trimethylpyridinium tetrafluoroborate, 95+%

43,931-2	1 g	¥2,700
	5 g	¥9,100

11-Fluoro-2,4,6-trimethylpyridinium triflate, tech., 85%

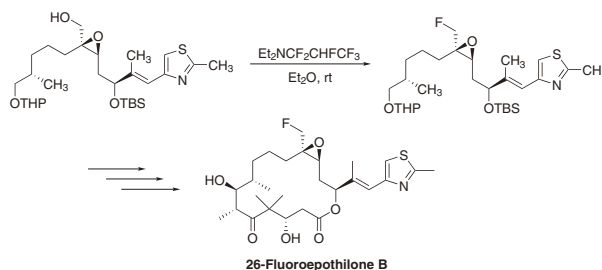
37,821-6	1 g	¥13,600
	5 g	¥48,600

Hydrogen fluoride-pyridine

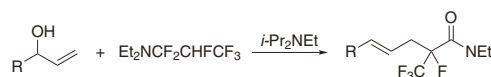
18,422-5	25 g	¥5,500
	100 g	¥13,600

Morpholinosulfur trifluoride

33,891-5	1 g	¥7,900
	5 g	¥25,000



Scheme 14



Scheme 15

Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogenfluoride)]

37,705-8	5 g	¥7,900
	25 g	¥24,400

Potassium fluoride, 99+%, a.c.s. reagent

40,293-1	5 g	¥1,200
	100 g	¥3,000
	500 g	¥6,600
	12 kg	¥214,000

Potassium fluoride, spray-dried, 99%

30,759-9	50 g	¥3,400
	250 g	¥5,700
	1 kg	¥10,300

Tetrabutylammonium difluorotriphenylstannate, 97%

41,862-5	250 mg	¥4,700
	1 g	¥9,500

Tetrabutylammonium fluoride, 1.0M solution in THF containing ca. 5 wt. % water

21,614-3	5 mL	¥2,200
	100 mL	¥8,700
	500 mL	¥16,900
	2 L	¥53,700

Tetrabutylammonium fluoride, 75 wt. % solution in water

36,139-9	25 g	¥5,000
	100 g	¥16,400
	500 g	¥53,700

Tetrabutylammonium fluoride, on silica gel

35,867-3	5 g	¥5,900
	25 g	¥18,200

Triethylamine trihydrofluoride, 98%

34,464-8	5 g	¥2,800
	25 g	¥9,600
	100 g	¥25,900

Tris(dimethylamino)sulfur (trimethylsilyl)difluoride, tech.

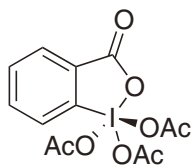
25,060-0	250 mg	¥4,000
	1 g	¥10,000
	5 g	¥37,900



バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 TEL:03-5796-7340 FAX:03-5796-7345 E-mail:sialjpcf@sial.com

Dess-Martin Periodinane



Dess-Martin Periodinane(DMP)は、アルコールをアルデヒドやケトンへ酸化する穏やかな酸化剤として広く用いられています¹⁸。反応は中性条件で進むため、不安定で複雑な中間体の合成にも適しています。親水性の高いイオン性液体中でDMPを用いると、従来の有機溶媒中よりも反応速度が高まります¹⁹。選択性が高い、Crを含む毒性の高い酸化剤とは違って安全である、定量的に使用可能、反応の後処理が容易であるなどの多くの利点があるため、Dess-Martin Periodinaneは有機合成において確実に使いやすい酸化剤として用いられています。

DMPは、芳香族及び脂肪族アルデヒドをアシルアジドへ効率良くワンステップで変換するために用いられています(Scheme 16)。穏やかな条件で反応が起こるので、アルキルイソシアナートまで変換されることなくアシルアジドが単離可能となっています²⁰。

ジヒドロピリジンとイソキサゾリルアルコールの分子内競争反応が報告されています。1eq.のDMPを用いて酸化すると、ジヒドロピリジンは酸化されずに、アルコールが酸化されたケト-イソキサゾール-ジヒドロピリジンが93%の高収率で得られます(Scheme 17)²¹。

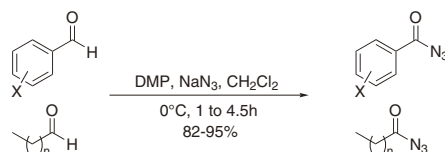
最近の報告では、チオアセタールやチオケタールを除去するためにDMPを用いるという応用例あり、種々の官能基に対して有効であることが示されています(Scheme 18)。アルコール中で反応させれば、対応するアセタールを直接合成することも可能です(Scheme 19)²²。

Scheme 20に示すように、複雑で多様性のある珍しい多置換多環状物質やヘテロ環化合物もDMPで合成された報告例があります^{23,24}。

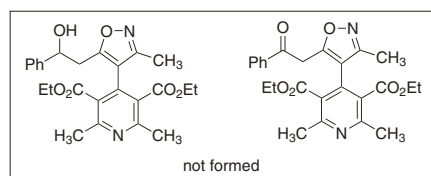
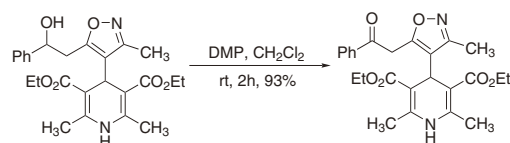
反応条件をわずかに調整することで、アニリドからp-キノンが得られます。この手法を用いて、epoxyquinomycin BとトポイソメラーゼIIインヒビターであるBE-10988が簡単に収率良く合成されるようになりました(Scheme 21, 22)²⁵。

Dess-Martin periodinaneは、エピマー化しやすい光学活性なN-保護化α-アミノアルデヒドを高いエナンチオマー収率で合成する優れた酸化試薬であることが見出されています(Scheme 23)²⁶。

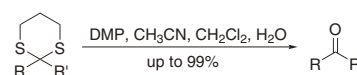
DMPによる酸化により、反応性が高く不安定なアシルニトロソ化合物の合成も容易になりました。反応生成物は、ジエンによる環状付加体として得られます(Scheme 24)²⁷。



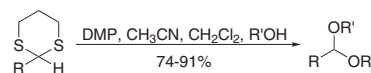
Scheme 16



Scheme 17



Scheme 18



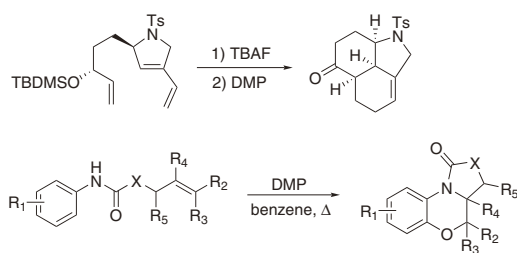
Scheme 19

Dess-Martin periodinane, 97%

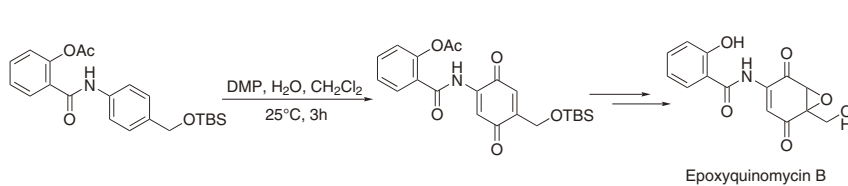
27,462-3	1 g	¥7,600
	5 g	¥29,500

Dess-Martin periodinane, 0.3M solution in dichloromethane

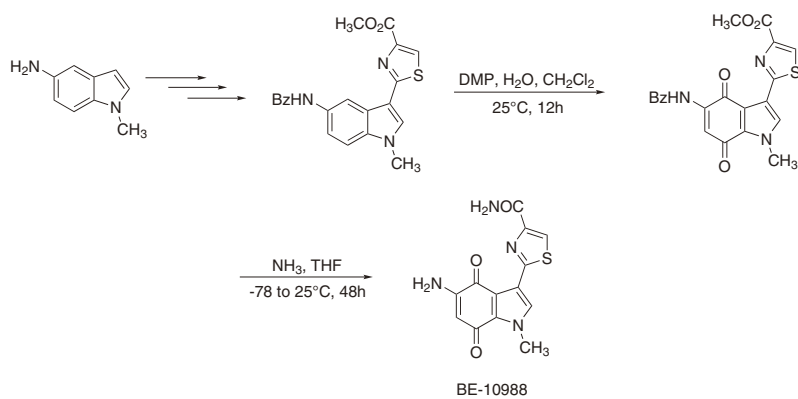
55,987-3	1 mL	¥4,000
	5 mL	¥13,300
	25 mL	¥44,100



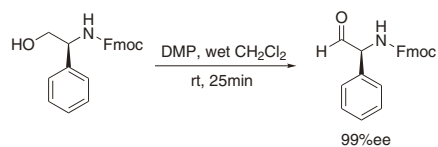
Scheme 20



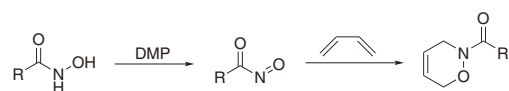
Scheme 21



Scheme 22



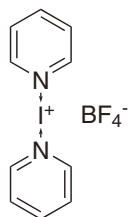
Scheme 23



Scheme 24



Bis(pyridine)iodonium tetrafluoroborate (Ipy₂BF₄, Barluenga's Reagent)



Barluenga試薬(Ipy₂BF₄)は、種々の官能基に作用することなく、不飽和化合物全般に選択的に用いることのできる穏やかなヨウ素化試薬・酸化試薬です。Ipy₂BF₄はテルペン由来のアセトニドと反応して、位置選択的かつジアステレオ選択的にヨウ素を導入することができます(Scheme 25)²⁸。

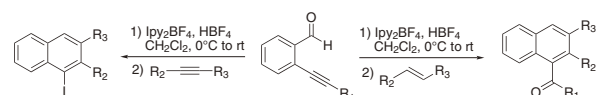
Ipy₂BF₄の存在下で2-アルキニルベンズアルデヒドにアルケンもしくはアルキンを反応させるとナフタレン誘導体が生成します(Scheme 26)²⁹。また、アルケン・アルキンの代わりに1級アルコールを反応させると含酸素環状化合物が得られます(Scheme 27)³⁰。

近年、Ipy₂BF₄を用いてテトラサイクリックテトラヒドロフランが得られました(Scheme 28)³¹、これは広域スペクトル抗精神薬の候補物質を合成する上で重要なステップとなりました。

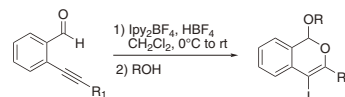
さらに、Ipy₂BF₄はScheme 29に示すような一般的なヨウ素化³²やアルキールのカルボニル化合物への酸化³³にも有用であることが報告されています。環状アルコールは光反応により環開裂を起こしますが、加熱した場合には環状ケトンとなります(Scheme 30)。1級アルコールをIpy₂BF₄と加熱すると、濃度が低い場合にはアルデヒドが得られ、濃度が高い場合にはエステルが得られます(Scheme 31)。

Bis(pyridine)iodonium tetrafluoroborate

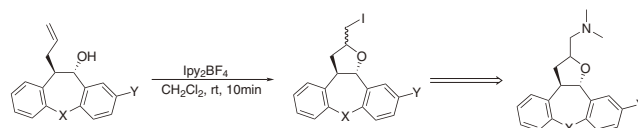
53,163-4 1 g ¥9,800



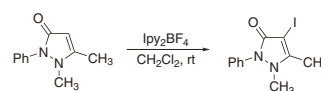
Scheme 26



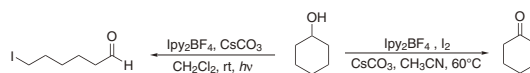
Scheme 27



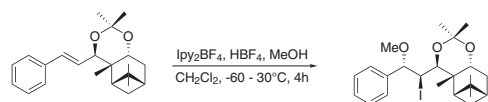
Scheme 28



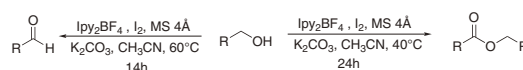
Scheme 29



Scheme 30



Scheme 25



Scheme 31

試薬を探すなら…

Sigma-Aldrich のホームページへ! <http://www.sigma-aldrich.com>

部分構造
製品名
製品情報
CAS番号
分子式
キーワード

Aldrich, Fluka, Sigma, Salor
などの取り扱い製品20万点以上を
一挙に検索!

製品名・CAS・分子式・構造式・各物性値
などのカタログ掲載の製品情報

+

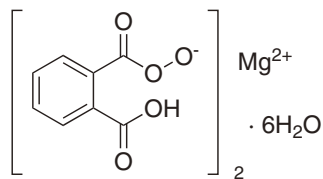
製品規格書/ロット試験成績表

MSDS

NMR/IRスペクトル

ご不明の点は、テクニカルサポートへお気軽にお問い合わせください。メールアドレス: sialjpts@sial.com

Magnesium bis(monoperoxy phthalate) hexahydrate



Magnesium bis(monoperoxy-phthalate)hexahydrate(MMPP)は、過酸の代わりに広く用いられている一般的で穏やかな酸化剤で、多くの酸化反応に効果が認められている便利な試薬で

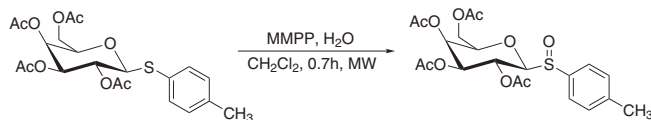
す³⁴。さらに、MMPPは毒性が低く、他の過酸に比べてスケールアップした場合にも安全です。反応の副生成物として得られるビスフタル酸マグネシウムは水溶性で通常は反応の後処理段階で簡単に除去できます。

近年、含水MMPPを用いたマイクロ波反応により、従来は困難とされていたグリコシルスルフィドのスルホキシドへの酸化が可能になりました(Scheme 32)。この反応は、オキソンや過ヨウ素酸ナトリウムを用いた場合に比べて極めて高収率で、しかも、さらに酸化が進みすぎてスルホンが生成するという事もありません³⁵。

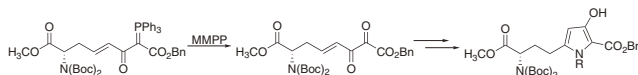
MMPPは、アミノ酸のヘテロ環誘導体を合成する際の一般的な前駆体であるアルケニルトリカルボニル化合物の合成にも用いられています(Scheme 33)³⁶。

イソチアゾリウム塩から2-aryl-3-hydroxysultam及び2-aryl-3-alkoxysultamを超音波反応により1ステップで合成する際にもMMPPが用いられています(Scheme 34)³⁷。

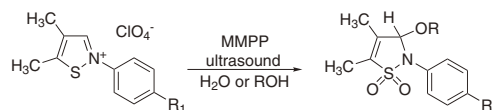
多くの芳香族アルデヒドが対応するカルボン酸へ酸化されるのに対し、*o*-及び*p*-メトキシベンズアルデヒドはMMPPの存在下でフェノールへ変換されることが知られています(Scheme 35)³⁸。



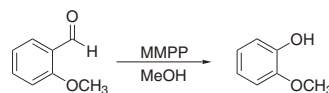
Scheme 32



Scheme 33



Scheme 34



Scheme 35

Magnesium bis(monoperoxyphthalate) hexahydrate

28,320-7	5 g	¥2,500
	100 g	¥7,300

New Piperazine Building Blocks from Sigma-Aldrich

65,167-2

1-(3-Hydroxyphenyl)piperazine, 97%

MW 178.24

C₁₀H₁₄N₂O

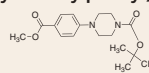
1 g

5 g

65,238-5

1-Boc-4-(4-methoxycarbonylphenyl)piperazine, 97%

MW 320.19

C₁₇H₂₄N₂O₄

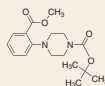
1 g

5 g

65,237-7

1-Boc-4-(2-methoxycarbonylphenyl)piperazine

MW 308.38

C₁₆H₂₄N₂O₄

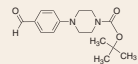
1 g

5 g

65,142-7

1-Boc-4-(4-Formylphenyl)piperazine, 97%

MW 290.36

C₁₆H₂₂N₂O₃

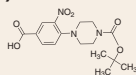
1 g

5 g

65,192-3

4-(Boc-piperazin-1-yl)-3-nitrobenzoic acid, 97%

MW 351.35

C₁₆H₂₁N₃O₆

1 g

5 g

65,015-6

1-(2-Chloro-6-fluorobenzyl)piperazine, 98%

MW 228.69

C₁₁H₁₄ClF₂N₂

1 g

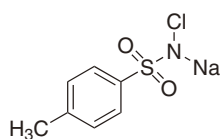
10 g



バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 TEL:03-5796-7340 FAX:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@aldrich.com

Chloramine-T

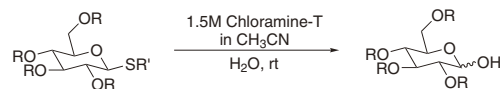


クロラミン-Tがアジリジン合成³⁹とオレフィンのアミノヒドロキシル化⁴⁰において市販の安価なナイトレン源であることはよく知られていますが、酸化剤としての作用についても以下にご紹介します。

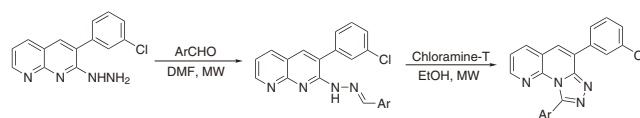
クロラミン-Tのアセトニトリル溶液をチオグリコシドに加えると、中性条件下で、グリコシルヘミアセタールへと選択的に加水分解されます(Scheme 36)。他の試薬を必要とせず、様々な官能基に応用でき、しかもS原子の酸化やアジリジン生成も起こりません⁴¹。

クロラミン-Tを用いた酸化的環化反応により、種々のヘテロ環化合物を合成することができます。最近では、マイクロ波照射下、クロラミン-Tを用いて1,2,4-triazolo[4,3-a][1,8]naphthyridineを合成した例が詳細に報告されました(Scheme 37)。この反応はごく短時間に起こるクリーンな反応で、簡単な後処理で目的物質が得られています⁴²。

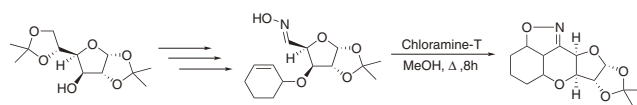
クロラミン-Tを用いて縮合環エーテルも合成されています。1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-glucofuranoseを出発原料として、中間体のオキシムからピラノシクロヘキサン誘導体を合成する段階でクロラミン-Tが重要な役割を果たしています(Scheme 38)⁴³。



Scheme 36



Scheme 37



Scheme 38

Chloramine-T hydrate, 98%

85,731-9	5 g	¥3,600
	100 g	¥3,800
	1 kg	¥11,300

Chloramine-T trihydrate, 98%

40,286-9	100 g	¥5,000
	1 kg	¥18,900

Other Reagents for Oxidation

N-Bromosuccinimide, 99%

B8,125-5	5 g	¥1,400
	100 g	¥3,200
	500 g	¥8,800
	1 kg	¥13,700

1,1'-Carbonyldiimidazole

11,553-3	5 g	¥1,900
	10 g	¥3,300
	25 g	¥6,500
	100 g	¥16,800
	1 kg	¥64,100
	25 kg	¥1,024,000

3-Chloroperoxybenzoic acid, 77% Max.

27,303-1	25 g	¥5,600
	100 g	¥13,500
	500 g	¥48,400

2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, 98%

D6,040-0	5 g	¥3,100
	10 g	¥4,400
	100 g	¥31,000

Dithiothreitol

D0632	100 mg	¥2,400
	250 mg	¥2,500
	1 g	¥4,400
	10 g	¥20,600
	100 g	¥137,300

Osmium tetroxide, 99.8%

20,103-0	250 mg	¥8,200
	500 mg	¥9,800
	1 g	¥16,300

Osmium tetroxide, 98+%, a.c.s. reagent

41,949-4	250 mg	¥11,800
	1 g	¥31,300

Osmium tetroxide, 4 wt. % solution in water

25,175-5	2 mL	¥8,300
	5 mL	¥13,100
	10 mL	¥27,900

Osmium tetroxide, 2.5 wt. % solution in 2-methyl-2-propanol

20,886-8	1 mL	¥4,000
	5 mL	¥12,300
	25 mL	¥39,200

Oxalyl chloride, 98%

O8801	25 g	¥3,700
	100 g	¥9,800
	1 kg	¥56,000
	2.5 kg	¥105,000
	50 kg	¥820,000

OXONE®, monopersulfate compound

22,803-6	5 g	¥3,900
	100 g	¥5,200
	1 kg	¥6,800
	5 kg	¥24,600
	25 kg	¥54,800

Peracetic acid, 32 wt. % solution in dilute acetic acid

26,933-6	5 mL	¥5,000
	100 mL	¥6,100
	500 mL	¥16,900

Phosphorus pentachloride, 95%

15,777-5	5 g	¥1,300
	100 g	¥2,300
	1 kg	¥5,000

Phosphorus tribromide, 99%

25,653-6	5 g	¥4,500
	100 g	¥11,500
	500 g	¥28,400

Phosphorus tribromide, 97%

15,778-3	5 g	¥3,800
	100 g	¥8,100
	500 g	¥16,900

Phosphorus trichloride, ReagentPlus™, 99%

32,046-3	1 L	¥14,500
-----------------	-----	---------

Phosphorus trichloride, ReagentPlus™, 99%

15,779-1	50 g	¥2,200
	250 g	¥2,600
	1 kg	¥4,300

Pyridinium chlorochromate, 98%

19,014-4	25 g	¥2,300
	100 g	¥4,400
	500 g	¥15,800

Triphosgene, 98%

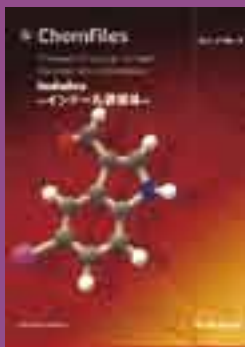
33,075-2	5 g	¥2,800
	25 g	¥7,900
	100 g	¥21,600

References

- (1) Inagaki, T. et al. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4117.
- (2) Yoshida, M. et al. *ARKIVOC* **2003**, (vi) 36.
- (3) Motherwell, W. B. et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 2809.
- (4) Greaney, M. F. et al. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8523.
- (5) For a review of recent highlights: Singh, R. P. and Shreeve, J. M. *Synthesis* **2002**, 2561.
- (6) Golubev, A. S. et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1445.
- (7) Anilkumar, R. and Burton, D. J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6661.
- (8) Bombrun, A. et al. *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 4365.
- (9) Singh, R. P. and Shreeve, J. M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6063.
- (10) Inoue, M. et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2053.
- (11) For a review of recent highlights: Singh, R. P. and Shreeve, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 31.
- (12) Eldrup, A. B. et al. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 5284.
- (13) Thibaudeau, S. and Gouverneur, V. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4891.
- (14) Krow, G. R. et al. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1669.
- (15) Yadav, J. S. et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1291.
- (16) Koch, G. et al. *Synlett.* **2004**, 693.
- (17) Ogu, K-i. et al. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 305.
- (18) Dess, D.B and Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155.
- (19) Yadav, J. S. et al. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2131.
- (20) Bose, D. S. and Reddy, A. V. N. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3543.
- (21) Nelson, J. K. et al. *Synlett* **2003**, 2213.
- (22) Langille, N. F. et al. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 575.
- (23) Kitamura, T. and Mori, M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1161.
- (24) Nicolaou, K. C. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2212.
- (25) Nicolaou, K. C. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2221.
- (26) Myers, A. G. et al. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1359.
- (27) Jenkins, N. E. et al. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 947.
- (28) Barluenga, J. et al. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6583.
- (29) Barluenga, J. et al. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4121.
- (30) Barluenga, J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9028.
- (31) Fernández, J. et al. *J. Med. Chem.* in press.
- (32) Campos, P. J. et al. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8397.
- (33) Barluenga, J. et al. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4206.
- (34) Brougham, P. et al. *Synthesis* **1987**, 1015.
- (35) Chen, M-Y. et al. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2884.
- (36) Wasserman, H. H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3351.
- (37) Taubert, K. et al. *Synthesis* **2003**, 2265.
- (38) Heaney, H. and Newbold, A. J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6607.
- (39) Some recent examples: (a) Kumar, G. D. K. and Baskaran, S. *Chem. Commun.* **2004**, 1026; (b) Minakata, S. et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 79; (c) Kantam, M. L. et al. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9029; (d) Kano, D. et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 3186; (e) Brandt, P. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8013–8020; (f) Jeong, J. U. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6844.
- (40) (a) Rudolph, J. et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2810; (b) Li, G. et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 451; (c) Li, G. and Sharpless, K. B. *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 649.
- (41) Misra, A. K. and Agnihotri, G. *Carbohydrate Research* **2004**, *339*, 885.
- (42) Mogilaiah, K. and Reddy, G. R. *J. Chem. Res.* **2004**, 145.
- (43) Pal, A. et al. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 4123.



Sigma-Aldrich 別冊カタログのご案内

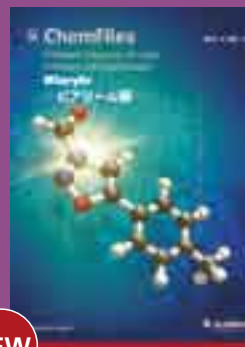


A-160
インドール誘導体



NEW

A-165
非天然アミノ酸類



NEW

A-169
ビアリール類



NEW

A-162
イオン性液体



A-146
カップリング反応試薬

ポロニウム試薬はこちら!



A-159
不均一系カップリング
反応用パラジウム触媒



A-136
有機合成用レジン・シリカゲル試薬



A-143
液相合成用レジン



NEW

A-161
フルオラス化学 ~合成と分離~

FTI 社製品を多数掲載



SIGMA-ALDRICH

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4階

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ
TEL:03-5796-7330 FAX:03-5796-7335
E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ
TEL:03-5796-7320 FAX:03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ