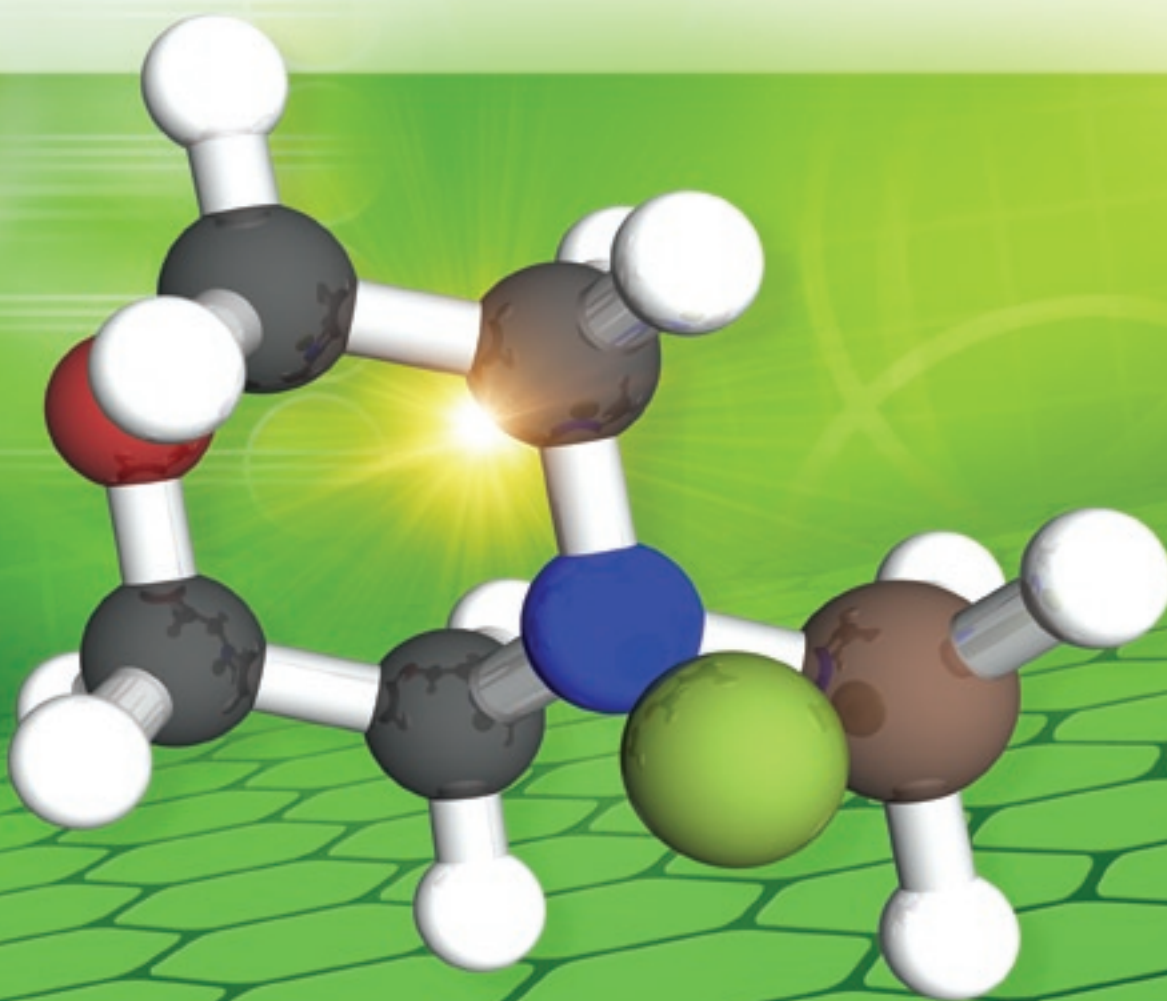


Synthetic Methods

還元反応**Reduction****Vol. 5 No. 9**

Alkali Silica Gels

Lithium Aminoborohydride
(LAB) ReagentsNIMBA-Stabilized BH_3 -THF

Sodium triacetoxyborohydride

2-Picoline-borane

2-Methyl-CBS-oxazaborolidine

Red-Al[®]Chloroborane-dioxane
Complexes

Other Reagents for Reduction

NEW! Alkali Silica Gels — Powerful Reducing Agents

アルカリ金属は還元剤として合成化学で長年用いられてきましたが、その発火性のためスケールアップした反応への応用は多くの場合困難でした。水との反応性がきわめて高く、引火しやすい水素ガスを大量に生成して強アルカリ溶液を生じます。通常、この中性金属は真空中または不活性液体中で保管し、使用するときは分散溶液や液体アンモニア中で用いたり、またより安全な方法としては不活性支持体に担持させて利用してきました。ナトリウムは、ナトリウムアマルガムの形で広く用いられてきました。それでもなお、アルカリ金属および合金は、反応性を損なわずに容易に取り扱うことができる形での利用を実現する必要があります。

近年、SiGNa Chemistry 社、はシリカゲルに吸着させた一連のアルカリ金属および合金を開発しました¹。これはさらさらした安定な粉末で、さまざまな反応性を有していますが、脱硫、Wurts カップリング反応などの脱ハロゲン、および Birch 還元用に用いられているほかの試薬の代替品として有望です。こうした反応の多くは室温で行うことができるため、高温高圧系が不要となっています。

SiGNa 社のアルカリシリカゲルは 3 つのタイプがあります。ステージ 0 の粉末は空気には不安定ですが、連続フロー式生産への利用が容易です。ステージ I の粉末は湿気には弱いですが空気には安定で、発火性もありません。還元力を損なわずに数ヵ月保管することができます。ステージ II の粉末は開放系で簡単に取り扱うことができますが、水と容易に反応して化学量論量の水素ガスを発生します。ステージ II の粉末は水素発生源または乾燥剤として適しています。

アントラセンは、ステージ 0 または I のアルカリシリカゲルを通常のシリカゲルと混合して 2mL パスツールピペットで加えることにより、Birch 還元で 9,10-ジヒドロアントラセンを生じます (Scheme 1)。反応時間は 5 分で生成物の純度は 99% 以上でした。

塩化ベンジルの Wurts 反応は、ステージ 0 または I の粉末でクロマトグラフィーの手法を利用するか、ステージ II の粉末でバッチプロセスを用いることによって行わせることができます。いずれの方法でもベンジルが唯一の生成物です (Scheme 2)。この方法を応用すれば、基質が芳香族でも脂肪族でも脱ハロゲン化を行うことができます。

通常、有機溶媒中でアルカリ金属を用いた脱硫には高い温度が必要です。しかし、THF 中でのジベンゾチオフェンの脱硫によってビフェニルを生ずる反応は、ステージ 0 または I の粉末を用いた連続フローまたはバッチプロセスを利用すれば、室温で行うことができます (Scheme 3)。この方法は、さらに複雑な 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンおよびジフェニルスルフィドの脱硫にも応用することができます。

Sigma-Aldrich は、SiGNa Chemistry 社のこの有用なアルカリシリカゲルを試薬容量で販売しています。

Na-K silica gel (K₂Na)

660140-5G	5 g	¥7,100
660140-25G	25 g	¥25,300

Na-K silica gel (Na₂K)

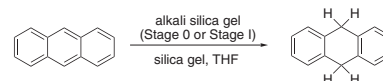
660159-5G	5 g	¥7,100
660159-25G	25 g	¥25,300

Sodium silica gel Stage I

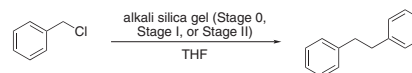
660167-5G	5 g	¥7,100
660167-25G	25 g	¥25,300

Sodium silica gel Stage II

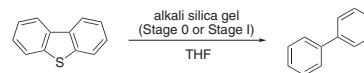
660175-5G	5 g	¥7,100
660175-25G	25 g	¥25,300



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

NEW! Lithium Aminoborohydride (LAB) Reagents

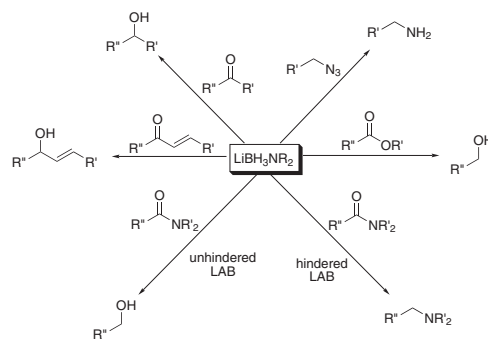
水素化アミノホウ素リチウム (Lithium aminoborohydride; LAB) は、カリフォルニア大学サンタクルーズ校の Bakthan Singaram 教授の研究室で開発された強力で選択性のある試薬です。

反応性は水素化アルミニウムリチウム (lithium aluminum hydride; LAH) に匹敵しますが、LAHと比較してLABは、空気安定性、非発火性、および熱安定性を有し、pH 4を超えるプロトン性溶媒で加水分解が緩やかであるという特長があります。そのためLABは、広くLAHが用いられている反応の事実上すべてに空気中で用いることができ、安全性、選択性、易操作性、およびWork-Upの単純さの面できわめて有利です。LABではScheme 4にまとめたさまざまな官能基が還元可能です²。

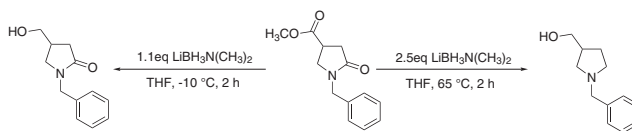
エステル基をもつN-アルキルラクタムでは、LABを低い温度で用いてラクタムを保持したままエステルを選択的に還元することができます。高温ではラクタムも還元されて環状アミンが生じます(Scheme 5)³。

LABでは、水素化だけでなく、ハロピリジン(Scheme 6)⁴およびメタンズルホン酸アルキルエステル(Scheme 7)⁵の反応例のようにアミノ化剤としても作用します。等量以下のEt₃Bの存在下、メタンズルホン酸エステルは対応するアルカンに還元されます(Scheme 8)⁵。

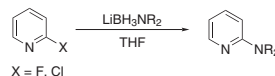
還元剤としてもアミノ化剤としても作用するLAB試薬の性質を利用し、2-ハロベンゾニトリルの反応例のように⁶、アミノ化-還元 tandem 反応が可能となっています。LAB試薬は、そのアミン部分による求核攻撃によりハロベンゾニトリルを活性化します。これは特に2-フルオロベンゾニトリルで有効です(Scheme 9)。



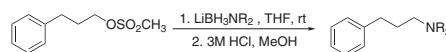
Scheme 4



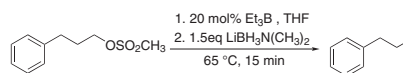
Scheme 5



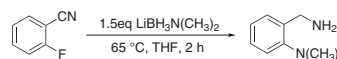
Scheme 6



Scheme 7



Scheme 8



Scheme 9

Lithium dimethylaminoborohydride solution, 1 M in tetrahydrofuran

NEW

C₂H₉BLiN

FW: 64.85

[53042-33-4]

658235-5ML 25 mL ¥6,000

658235-100ML 100 mL ¥12,800

Lithium pyrrolidinoborohydride solution, 1 M in tetrahydrofuran

NEW

C₄H₁₁BLiN

FW: 90.89

[144188-76-1]

658243-25ML 25 mL ¥5,200

658243-100ML 100 mL ¥11,600

Lithium morpholinoborohydride solution, 1 M in tetrahydrofuran

NEW

C₄H₁₁BLiNO

FW: 106.89

[144240-18-6]

658308-25ML 25 mL ¥5,200

658308-100ML 100 mL ¥11,600



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 Tel:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@cial.com

NEW! NIMBA-Stabilized BH₃-THF

ボラン - THF はきわめて重要な試薬として有機合成化学で長年用いられてきました。なかでも、還元およびヒドロホウ素化 - 酸化反応によく利用されています^{7,8}。今回 Sigma-Aldrich はより安全性を追及し、新たなアミン安定化 BH₃-THF(650412) を発売しました。安定化には 0.005 M の N- イソプロピル -N- メチル -t- ブチルアミン (NIMBA) が用いられています。

従来の 0.005 M NaBH₄ で安定化した 1.0 M BH₃-THF(製品番号 176192) は引き続き販売しますが、新発売の NIMBA 安定化 BH₃-THF は、優れた反応性および選択性を示し、かつ、100 mL~18L の試薬容量さらにバルク量まで、室温での安全な出荷に求められる自己加速分解温度 (SADT) の限界値に適合しているという実用上の長所があります。ちなみに、0.005 M NaBH₄ 安定化 1.0 M BH₃-THF は、安全上の理由から 100 mL を超える容量については冷蔵条件でのみ発送しています。

比較試験を行ったところ、NIMBA 安定化 BH₃-THF では、還元 (Scheme 10) およびヒドロホウ素化 (Scheme 11) に関して NaBH₄ 安定化 BH₃-THF と同等の良好な反応結果が得られました。Me-CBS を共に用いるアセトフェノンの不斉還元では、NIMBA 安定化 BH₃-THF が NaBH₄ 安定化 BH₃-THF よりも高いエナンチオ選択性を示しました (Scheme 12)。

酸処理によるワークアップ以外の方法で安定化剤を除去する必要がある場合には、NIMBA の沸点が低い (127° C、760 mmHg)⁹ ために蒸留除去可能な NIMBA 安定化 BH₃-THF 溶液が有利と感じられるかもしれません。

安定化剤が NIMBA であれ NaBH₄ であれ、1.0 M BH₃-THF は 2~8° C で保管する必要があります。2~8° C で 6 ヶ月保管した安定性試験では、分解および不純物がほとんど認められませんでした。しかし、室温で保管する場合には安定化剤によって分解の程度が異なり、安定化剤不含および NaBH₄ 使用時と比較して NIMBA を用いた場合には極めて安定です⁹。

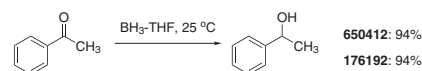
Borane tetrahydrofuran complex solution, 1.0 M in THF, contains 0.005 M N-isopropyl-N-methyl-tert-butylamine as stabilizer

NEW

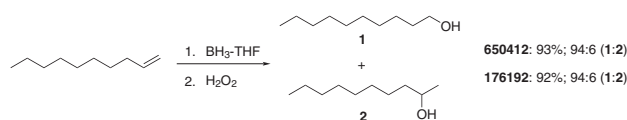
C ₄ H ₁₁ BO		
FW: 85.94		
[14044-65-6]		
650412-100ML	100 mL	¥7,600
650412-800ML	800 mL	¥31,000

Borane tetrahydrofuran complex solution, 1.0 M in THF

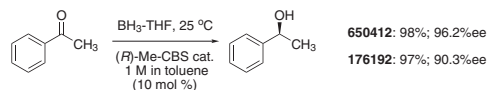
C ₄ H ₁₁ BO		
FW: 85.94		
[14044-65-6]		
176192-100ML	100 mL	¥6,500
176192-800ML	800 mL	¥28,000



Scheme 10



Scheme 11



Scheme 12

NEW CHEMINARS

Sigma-Aldrich's New Chemistry Seminar Series Online.

- Features the latest innovative chemical synthesis technologies and products
- Accessed directly via your desktop browser
- Convenient to navigate
- Highly interactive



To check out Sigma-Aldrich's new chemistry Web-based seminar series, please visit sigma-aldrich.com/cheminars.

Sodium triacetoxyborohydride

アミン合成は、新薬候補品のデザインで最もよく用いられる有機化学反応であり、カルボニル化合物の還元アミノ化は、さまざまな一級～三級アミンを得るためのきわめて有用で重要な手段です。水素化トリアセトキシホウ素ナトリウム (Sodium triacetoxyborohydride; NaBH(OAc)₃) は、適用範囲の広さ、穏やかさ、および選択性のため、還元アミノ化反応で特に有効です¹⁰。副生成物の毒性の低さ、収率と再現性の高さにより、多くの用途で水素化シアノホウ素ナトリウム (sodium cyanoborohydride; NaBH₃CN) よりも好まれています。強力なヒスタミン H₃ レセプターアンタゴニストの重要な中間体の合成を使用例として **Scheme 13** に示しました¹¹。

Scheme 14 に例示するように、水素化トリアセトキシホウ素ナトリウムを用いると、複雑な基質の還元アミノ化も円滑に進みます。この反応の生成物は、ヘテロ環化合物を生ずる閉環メタセシス反応の中間体です¹²。

N-(2-オキシエチル)アミドおよび α-アミノエステルに新型の連続的な還元アミノ化 - アミド基転移 - 環化プロセスを用いた置換 N-アシルピペラジノンの独特なワンポット合成が行われています (**Scheme 15**)。この方法は、立体配座が制約されたファルネシルトランスフェラーゼ阻害剤の合成に応用されました¹³。

水素化トリアセトキシホウ素ナトリウムを *in situ* の中間体ピロリウム塩還元を用いて 1,2 位置換型 3-アルキリデンピロリジンを生ずる 3 成分のワンポット反応が、最近の論文で詳述されました (**Scheme 16**)。この反応で生ずる生成物は (*E*) 型異性体のみです¹⁴。また最近、立体選択的に 4-ケトプロリンを還元して対応する *trans*-ヒドロキシプロリンを高い収率で生ずる反応にも用いられました (**Scheme 17**)。これに対し、4-ケトプロリンエステルの還元では全く生成物が得られていません¹⁵。

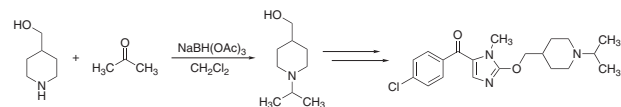
Sodium triacetoxyborohydride, 95%

C₆H₁₀BNaO₆

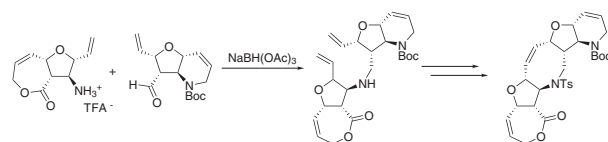
FW: 211.94

[56553-60-7]

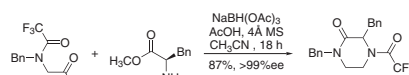
316393-25G	25 g	¥7,500
316393-100G	100 g	¥21,000
316393-1KG	1 kg	¥165,000



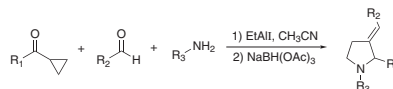
Scheme 13



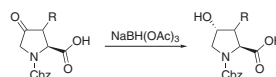
Scheme 14



Scheme 15



Scheme 16



Scheme 17

NEW! 2-Picoline-borane Complex

アルデヒドおよびケトンのワンポット型の還元アミノ化は重要な有機化学反応であり、カルボニル化合物からアミンへ直接変換できる一般的な還元剤は複数知られています。しかし、こうした還元剤には、大過剰量のアミンを要する、有機溶媒の使用が不可欠である、スケールアップに不適であるなどの制約をもつものが多く用途が限られています。

最近、2-ピコリン-ボラン(pic-BH₃)が還元アミノ化に優れた作用を示すことが発表されました¹⁶。pic-BH₃は、ほとんど分解せずに長期保管することができる安定な固体です。また、メタノール、水、さらには無溶媒条件でも直接還元アミノ化を行わせることができます (**Scheme 18**)。

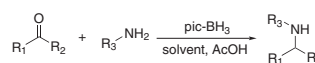
水溶性の低いアミンは水中の反応で高い収率が得られますが、水溶性の高いアミンはうまくいきません。還元アミノ化は、特定の二級アミンでも高い収率が得られます。

2-Picoline borane complex, 97%

C₆H₁₀NB

FW: 106.96

654213-5G	5 g	¥6,200
-----------	-----	--------



Scheme 18



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 Tel:03-5796-7345 E-mail:sialjpfcc@sial.com

2-Methyl-CBS-oxazaborolidine

1987年以来、Corey, Bakshi, Shibataらの業績に因みCBS触媒として知られる一連のキラルオキサザボロリジン、プロキラルなケトン¹⁷、イミン¹⁸、およびオキシム¹⁹を触媒的に還元してキラルなアルコール、アミン、およびアミノアルコールを優れた収率およびeeで生成するのに用いられてきました。Sigma-Aldrichでは、2-メチル-CBS-オキサザボロリジンの両鏡像異性体(**Figure 1**)について、従来の1 Mトルエン溶液に加えて新たに乾燥粉末として発売します。

最近、Cinacalcet類の不斉合成に(*R*)-2-メチル-CBS-オキサザボロリジンが用いられました(**Scheme 19**)。さまざまなキラル還元剤を試験した結果、Me-CBSが最も良好であることを突き止めました²⁰。

Chungらは*N*-*t*-ブチル二置換型ピロリジンの不斉合成に(*S*)-2-メチル-CBS-オキサザボロリジンを用いました(**Scheme 20**)。また、40 °Cでケトンを注意深く加えると、98%を超えるeeを維持しながら触媒量を0.5 mol %に低減可能であることが確認されました²¹。

Steven Leyらは最近の研究で、10-hydroxyasimicinの全合成に(*S*)-Me-CBSを用いました(**Scheme 21**)²²。10-hydroxyasimicinはannonaseous acetogeninsと呼ばれる天然物の一種で、さまざまな生物学的活性を有しています。

2-メチル-CBS-オキサザボロリジンを用いて触媒速度論的分割を行うこともできます。二環式エノンのラセミ体を(*S*)-Me-CBSおよびボラン・硫化ジメチル錯体で部分的に還元すると、*cis*-アルコール(ヘプタンからの結晶化後のeeは98%)と97% eeで (*S*)-エノンが得られます(**Scheme 22**)²³。

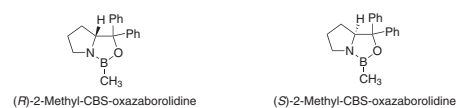
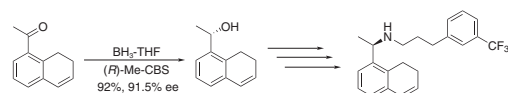
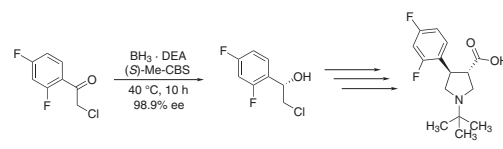


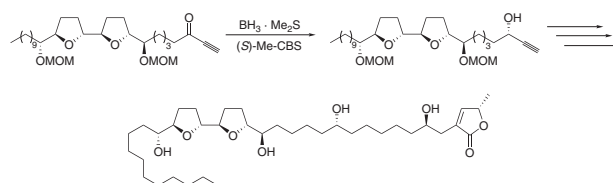
Figure 1



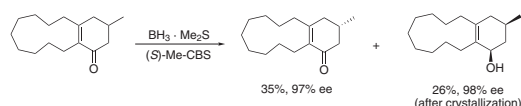
Scheme 19



Scheme 20



Scheme 21



Scheme 22

(*R*)-(+)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidine

NEW

C₁₈H₂₀BNO

FW: 277.17

[112022-83-0]

649317-1G 1 g ¥9,700

649317-10G 10 g ¥46,600

(*R*)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidine solution, 1 M in toluene

C₁₈H₂₀BNO

FW: 277.17

[112022-83-0]

457698-5ML 5 mL ¥10,800

457698-25ML 25 mL ¥34,400

(*S*)-(–)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidine

NEW

C₁₈H₂₀BNO

FW: 277.17

[112022-81-8]

649309-1G 1 g ¥8,900

649309-10G 10 g ¥44,300

(*S*)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidine solution, 1 M in toluene

C₁₈H₂₀BNO

FW: 277.17

[112022-81-8]

457701-5ML 5 mL ¥10,800

457701-25ML 25 mL ¥34,400

Monthly Chemistry E-Newsletter

Got ChemNews?

sigma-aldrich.com/chemnews

Red-Al®

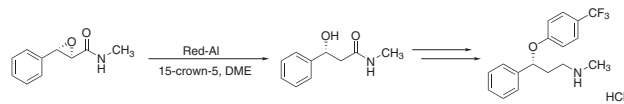
Red-Al®, すなわち二水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウム(sodium bis(2-methoxyethoxy)aluminum dihydride; Vitride®, SMEAH)は、汎用性のある還元剤で、多くの反応でLiAlH₄の優れた代替品として作用します。やはり水分には敏感ですが発火性はなく、溶液中で使用可能なため、LiAlH₄と比較して取り扱いが容易です。

Red-Al®はエポキシドの還元で特に効果的です。最近、(R)-塩酸フルオキシセチンの不斉合成の重要なステップでRed-Al®が用いられた例がありました。光学的に純粋なα,β-エポキシアミドは、15-クラウン-5の存在下でRed-Al®によって還元され、β-ヒドロキシアミドが良好な収率および選択性で生成しました(Scheme 23)²⁴。

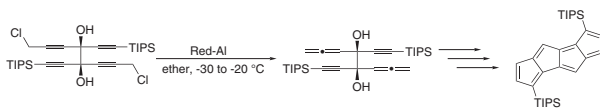
CaoらはRed-Al®を用いて塩化プロパルギルをアレンに変換しました。生じたアレンを連続的にPauson-Khand反応に用いると14πアレンである3,7-diisopropylsilyldicyclopenta-[a,e]pentaleneが生じました(Scheme 24)²⁵。

α,β二置換型アルケン酸エステルは、温和な条件でアセチレンエステルをRed-Al®によって還元した後にヨウ素を加えてヨウ化ビニルを生成させることで合成されました。ヨウ化ビニルはこのあと、菌頭またはStilleカップリング反応を受け、目的とするα,β二置換型アルケン酸エステルを生じます(Scheme 25)。Red-Al®は還元反応で優れた(E)-選択性を示し、メチルエステルは還元されません²⁶。

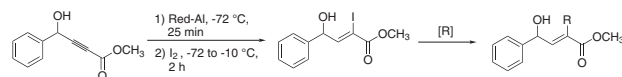
Red-Al®による還元では、N-メチルピペラジンの存在下で芳香族ジエステルからジアルデヒドが選択的に生成します(Scheme 26)。Red-Al®はエステルからアルデヒドへの還元で一般的に用いられますが、アミンを加えずにジエステルを還元するとジカルビノールのみが生じました²⁷。



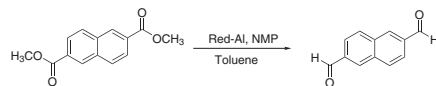
Scheme 23



Scheme 24



Scheme 25



Scheme 26

Red-Al® sodium bis(2-methoxyethoxy)aluminum hydride solution, ≥65 wt. % in toluene

C₆H₁₆AlNaO₄

FW: 202.16

[22722-98-1]

196193-50G

50 g ¥3,300

196193-500G

500 g ¥8,000

Chloroborane-dioxane Complexes

モノクロロボランまたはジクロロボランによる各種オレフィンのヒドロホウ素化は、アミン、ケトン、ジエン、およびボロン酸またはボロン酸エステルなど、有用な合成中間体を得るための一般的な経路です⁷。この反応に用いられる最も一般的な付加生成物はモノクロロボラン-硫化ジメチルまたはカテコールボランですが、いずれにも大きな欠点があります。モノクロロボラン-硫化ジメチルはBH₃もしくはBHCl₂付加体との平衡状態で存在し、硫化ジメチルが存在するためスケールアップした場合には取り扱いが困難です。カテコールボランは、室温ではアルケンおよびアルキンとの反応が緩慢であり、目的とする生成物を得るには高い温度が必要です。また、カテコール副生成物が存在するために生成物の単離が複雑となる場合があります。

H.C. Brownの研究室で開発されたモノおよびジクロロボラン-ジオキサン錯体(Figure 2)は、優れた反応選択性を維持しながら、かつ長期安定性および難揮発性を示し、上記のような問題の多くが解消されています。両物質は、ただちにBH₃·THFおよびBMSなどの一般的なヒドロホウ素化剤の代替品となるものです²⁸。Sigma-Aldrichではこの優れた還元剤を研究用の試薬として販売しています。

Monochloroborane-dioxane complex solution, 3.0 M in dichloromethane

C₄H₁₀BClO₂

FW: 136.39

[235420-96-9]

555967-25ML

25 mL ¥10,700

555967-100ML

100 mL ¥29,500

Dichloroborane-dioxane complex solution, 3 M in dichloromethane

C₄H₉BCl₂O₂

FW: 170.83

[252265-33-1]

555959-25ML

25 mL ¥24,300

555959-100ML

100 mL ¥67,300



Figure 2



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 Tel:03-5796-7345 E-mail:sialjpcf@sial.com

Other Reagents for Reduction

(+)-DIP-Chloride™

C ₂₀ H ₃₄ BCl		
FW: 320.75		
[112246-73-8]		
317012-5G	5 g	¥6,500
317012-25G	25 g	¥21,700
317012-100G	100 g	¥60,100

(-)-DIP-Chloride™

C ₂₀ H ₃₄ BCl		
FW: 320.75		
[85116-37-6]		
317020-5G	5 g	¥6,500
317020-25G	25 g	¥21,700
317020-100G	100 g	¥60,100

(-)-DIP-Chloride™ solution, 65–75 wt. % in α-pinene NEW

C ₂₀ H ₃₄ BCl		
FW: 320.75		
[85116-37-6]		
655295-25ML	25 mL	¥18,000
655295-100ML	100 mL	¥45,000

(-)-DIP-Chloride™ solution, 50–65 wt. % in heptane NEW

C ₂₀ H ₃₄ BCl		
FW: 320.75		
[85116-37-6]		
648418-25ML	25 mL	¥18,000
648418-100ML	100 mL	¥45,000

(-)-DIP-Chloride™ solution, 50–65 wt. % in hexanes NEW

C ₂₀ H ₃₄ BCl		
FW: 320.75		
[85116-37-6]		
648426-25ML	25 mL	¥18,000
648426-100ML	100 mL	¥45,000

(+)-DIP-Bromide™, 95%

C ₂₀ H ₃₄ BBr		
FW: 365.20		
[112246-74-9]		
414271-5G	5 g	¥16,600

(-)-DIP-Bromide™, 95%

C ₂₀ H ₃₄ BBr		
FW: 365.20		
[104114-70-7]		
410993-5G	5 g	¥20,600
410993-25G	25 g	¥68,300

K-Selectride® solution, 1.0 M potassium tri-sec-butylborohydride in tetrahydrofuran

C ₁₂ H ₂₈ BK		
FW: 222.26		
[54575-49-4]		
220760-100ML	100 mL	¥18,700
220760-800ML	800 mL	¥128,000

KS-Selectride® solution, 1.0 M in tetrahydrofuran

C ₁₅ H ₃₄ BK		
FW: 264.34		
[67966-25-0]		
220779-100ML	100 mL	¥16,400

L-Selectride® solution, 1.0 M in tetrahydrofuran

C ₁₂ H ₂₈ BLi		
FW: 190.10		
[38721-52-7]		
178497-100ML	100 mL	¥8,600
178497-800ML	800 mL	¥63,600

L-Selectride® solution, 1.0 M lithium tri-sec-butylborohydride in tetrahydrofuran

C ₁₂ H ₂₈ BLi		
FW: 190.10		
[38721-52-7]		
257044-200ML	200 mL	¥24,200
257044-1.8L	1.8 L	¥79,700

LS-Selectride® solution, 1.0 M in tetrahydrofuran

C ₁₅ H ₃₄ BLi		
FW: 232.18		
[60217-34-7]		
225924-100ML	100 mL	¥24,800

N-Selectride®, 1.0 M in tetrahydrofuran

C ₁₂ H ₂₈ BNa		
FW: 206.15		
[67276-04-4]		
213403-100ML	100 mL	¥11,300
213403-800ML	800 mL	¥56,400

9-Borabicyclo[3.3.1]nonane solution, 0.5 M in tetrahydrofuran

C ₈ H ₁₅ B		
FW: 122.02		
[280-64-8]		
151076-100ML	100 mL	¥7,900
151076-800ML	800 mL	¥29,800

Borane-dimethylamine complex, 97%

C ₂ H ₁₀ BN		
FW: 58.92		
[74-94-2]		
180238-5G	5 g	¥2,300
180238-25G	25 g	¥7,400
180238-100G	100 g	¥22,800

Borane-pyridine complex, ~8 M BH₃

C ₅ H ₈ BN		
FW: 92.93		
[110-51-0]		
179752-5G	5 g	¥3,200
179752-25G	25 g	¥8,500
179752-100G	100 g	¥30,000

Catecholborane, 98%

C ₆ H ₈ BO ₂		
FW: 119.91		
[274-07-7]		
188913-25G	25 g	¥26,900
188913-100G	100 g	¥82,000

Diisobutylaluminum hydride solution, 1.0 M in dichloromethane

C ₈ H ₁₉ Al		
FW: 142.22		
[1191-15-7]		
214973-100ML	100 mL	¥6,000
214973-800ML	800 mL	¥22,100
214973-1L	1 L	¥25,700

Diisobutylaluminum hydride solution, 1.0 M in hexanes

C ₈ H ₁₉ Al		
FW: 142.22		
[1191-15-7]		
190306-100ML	100 mL	¥5,600
190306-800ML	800 mL	¥20,900

Diisobutylaluminum hydride solution, 1.0 M in tetrahydrofuran

C ₈ H ₁₉ Al		
FW: 142.22		
[1191-15-7]		
214981-100ML	100 mL	¥5,800
214981-800ML	800 mL	¥29,200

Diisobutylaluminum hydride solution, 1.0 M in toluene

C ₈ H ₁₉ Al		
FW: 142.22		
[1191-15-7]		
215007-100ML	100 mL	¥4,900
215007-800ML	800 mL	¥17,400

Diisobutylaluminum hydride solution, 25 wt. % in toluene

C ₈ H ₁₉ Al		
FW: 142.22		
[1191-15-7]		
192724-100G	100 g	¥4,200
192724-700G	700 g	¥17,100
192724-7KG	7 kg	¥96,300

Lithium aluminum hydride solution, 1.0 M in diethyl ether

LiAlH ₄		
FW: 37.95		
[16853-85-3]		
212792-100ML	100 mL	¥7,500
212792-800ML	800 mL	¥32,100

Lithium aluminum hydride solution, 1.0 M in tetrahydrofuran

LiAlH ₄		
FW: 37.95		
[16853-85-3]		
212776-100ML	100 mL	¥7,100
212776-800ML	800 mL	¥35,300

Lithium borohydride solution, 2.0 M in tetrahydrofuran

LiBH ₄		
FW: 21.78		
[16949-15-8]		
230200-100ML	100 mL	¥14,000
230200-800ML	800 mL	¥76,900

Lithium tri-tert-butoxyaluminum hydride solution, 1.0 M in tetrahydrofuran

C ₁₂ H ₂₈ AlLiO ₃		
FW: 254.27		
[17476-04-9]		
241814-100ML	100 mL	¥15,300
241814-800ML	800 mL	¥71,900

(+)-B-Methoxydiisopinocampheylborane

C ₂₁ H ₃₇ BO		
FW: 316.33		
[99438-28-5]		
317039-5G	5 g	¥6,400
317039-25G	25 g	¥22,500
317039-100G	100 g	¥54,700

(-)-B-Methoxydiisopinocampheylborane

C ₂₁ H ₃₇ BO		
FW: 316.33		
[85134-98-1]		
317047-5G	5 g	¥6,400
317047-25G	25 g	¥22,300
317047-100G	100 g	¥54,300

Super-Hydride® solution, 1.0 M lithium triethylborohydride in tetrahydrofuran

C ₆ H ₁₆ BLi		
FW: 105.94		
[22560-16-3]		
179728-100ML	100 mL	¥10,600
179728-800ML	800 mL	¥63,300



Tebbe reagent solution, 0.5 M in toluene

C ₁₃ H ₁₈ AlClTi		
FW: 284.58		
[67719-69-1]		
380237-25ML	25 mL	¥15,600
380237-100ML	100 mL	¥53,000

Tetramethylammonium triacetoxyborohydride, 95%

C ₁₀ H ₂₂ BNO ₆		
FW: 263.10		
[109704-53-2]		
317365-1G	1 g	¥2,800
317365-10G	10 g	¥16,600
317365-50G	50 g	¥64,300

Triethylborane solution, 1.0 M in hexanes

C ₆ H ₁₅ B		
FW: 97.99		
[97-94-9]		
195030-100ML	100 mL	¥10,700
195030-800ML	800 mL	¥40,400

Triethylborane solution, 1.0 M in tetrahydrofuran

C ₆ H ₁₅ B		
FW: 97.99		
[97-94-9]		
179701-100ML	100 mL	¥12,300
179701-800ML	800 mL	¥42,300

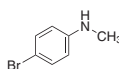
References

- Dye, J. L. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9339.
- Fisher, G. B. et al. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6378. For a recent review, see: Pasumansky, L. et al. *Aldrichimica Acta* **2005**, *38*, 61.
- (a) Collins, C. J.; Singaram, B. *ARKIVOC* **2001**, *4*, 59. (b) Flaniken, J. M. et al. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 799.
- Thomas, S. et al. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3867.
- Thomas, S. et al. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3915.
- Thomas, S. et al. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1999.
- Brown, H. C.; Zaidlewicz, M. *Recent Developments; Organic Syntheses via Boranes Series, Volume 2*; Aldrich Chemical Co., Inc.: Milwaukee, 2001.
- Zaidlewicz, M.; Brown, H. C. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; Paquette, L. A., Ed.; J. Wiley: New York, 1995; Vol. 1, p 638.
- Josyula, K. V. B.; Potyten, M.; Schuck, M.; Thomas, R.; Lu, S.; Gao, P. Hewitt, C. Presented at ACS Great Lakes Regional Meeting, Peoria, IL, PR-176, 2004
- For a general overview, see: Abdel-Magid, A. F. et al. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849.
- Mani, N. S. et al. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8115.
- Winkler, J. D. et al. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3821.
- Beshore, D. C.; Dinsmore, C. *J. Org. Lett.* **2002**, *4*, 1201.
- Huang, W. et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8511.
- Liu, Y.-T. et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6097.
- Sato, S. et al. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7899.
- (a) Corey, E. J.; Bakshi, R. K.; Shibata, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551. (b) Corey, E. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7925.
- (a) Kirton, E. H. M. et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 853. (b) Cho, B. T.; Chun, Y. S. *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 337. (c) Cho, B. T.; Chun, Y. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**.
- Tillyer, R. D. et al. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4337.
- Wang, X. et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8355.
- Natras, G. L. et al. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 580.
- Chung, J. Y. L. et al. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3592.
- Fehr, C. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1953.
- Takei, H. et al. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 317.
- Cao, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3230.
- Meta, C. T.; Koide, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1785.
- Hagiya, K. et al. *Synthesis* **2003**, 823.
- (a) Kanth, J. V. B.; Brown, H. C. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5359. (b) Kanth, J. V. B.; Brown, H. C. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 315. (c) Josyula, K. V. B. et al. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7789.

New Building Blocks Available from Sigma-Aldrich

4-Bromo-N-methylaniline, 97%

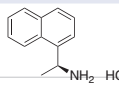
C₇H₈BrN
FW: 186.05
[6911-87-1]



630977-1G	1 g	¥5,800
630977-5G	5 g	¥21,000

(S)-(-)-1-(1-Naphthyl)ethylamine hydrochloride

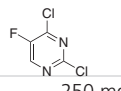
C₁₂H₁₄ClN
FW: 207.7
[51600-24-9]



656747-1G	1 g	¥5,800
656747-5G	5 g	20,300

2,4-Dichloro-5-fluoropyrimidine, 97%

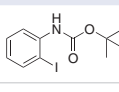
C₄HCl₂FN₂
FW: 166.97
[2927-71-1]



653233-250MG	250 mg	¥7,500
653233-1G	1 g	¥18,600

N-Boc-2-iodoaniline, 97%

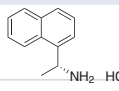
C₁₁H₁₄INO₂
FW: 319.14
[161117-84-6]



647314-1G	1 g	¥8,100
647314-10G	10 g	¥44,300

(R)-(+)-1-(1-Naphthyl)ethylamine hydrochloride

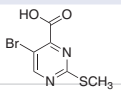
C₁₂H₁₄ClN
FW: 207.7
[82572-04-1]



656755-1G	1 g	¥5,700
656755-5G	5 g	¥20,000

5-Bromo-2-(methylthio)pyrimidine-4-carboxylic acid

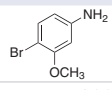
C₆H₅BrN₂O₂S
FW: 249.09
[50593-92-5]



656739-1G	1 g	¥7,000
-----------	-----	--------

4-Bromo-3-methoxyaniline, 97%

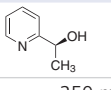
C₇H₈BrNO
FW: 202.05
[19056-40-7]



652660-1G	1 g	¥4,300
652660-5G	5 g	¥15,100

(S)-α-Methyl-2-pyridinemethanol

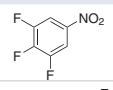
C₇H₉NO
FW: 123.15
[59042-90-9]



06368-250MG	250 mg	¥5,800
06368-1G	1 g	¥18,800

3,4,5-Trifluoronitrobenzene

C₆H₂F₃NO₂
FW: 177.08
[66684-58-0]



656917-5G	5 g	¥10,900
656917-25G	25 g	¥39,000

4-Bromo-2-chloro-6-(trifluoromethyl)aniline, 95%

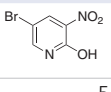
C₆H₄BrClF₃N
FW: 262.45



653713-1G	1 g	¥5,900
653713-5G	5 g	¥20,500

5-Bromo-2-hydroxy-3-nitropyridine

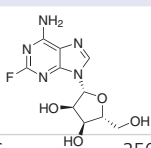
C₅H₃BrN₂O₃
FW: 218.99
[15862-34-7]



658448-5G	5 g	¥9,600
658448-25G	25 g	¥32,200

2-Fluoroadenosine

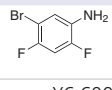
C₁₀H₁₂FN₅O₄
FW: 285.23
[146-78-1]



656402-250MG	250 mg	¥32,900
--------------	--------	---------

5-Bromo-2,4-difluoroaniline

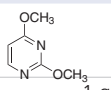
C₆H₄BrF₂N
FW: 208
[452-92-6]



656372-5G	5 g	¥6,600
656372-25G	25 g	¥22,700

2,4-Dimethoxypyrimidine, 97%

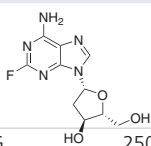
C₆H₈N₂O₂
FW: 140.14
[3551-55-1]



635162-1G	1 g	¥7,900
635162-5G	5 g	¥22,500

2-Fluoro-2'-deoxyadenosine

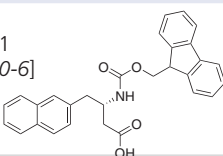
C₁₂H₁₀FN₅O₃
FW: 269.23
[21679-12-9]



656399-250MG	250 mg	¥32,900
--------------	--------	---------

(S)-3-(Fmoc-amino)-4-(2-naphthyl)butyric acid

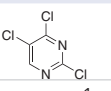
C₂₉H₂₅NO₄
FW: 451.51
[270063-40-6]



72829-500MG	500 mg	¥44,000
-------------	--------	---------

2,4,5-Trichloropyrimidine

C₄HCl₃N₂
FW: 183.42
[5750-76-5]



652032-1G	1 g	¥7,200
652032-5G	5 g	¥24,900