

MacMillan Imidazolidinone OrganoCatalysts™

Proline Analogs

MacMillan Imidazolidinone
OrganoCatalysts™

Cinchona Alkaloids

TADDOLs

Schaus MBH Catalyst

Rovis Triazolium Catalyst




はじめに

近年、有機触媒分野は化学の研究において大きな注目を集めています¹。多くの化学者にとって、触媒とは遷移金属触媒か酵素によるバイオ触媒を意味します。しかし、この新たな有機触媒分野での精力的な研究の結果、有機小分子を用いることにより、きわめて高い選択性と収率で変換反応が達成できることが明らかになりました。低分子量の有機触媒は、合成が容易であり安定性に優れ安価です。さらに、多くの有機触媒反応は、不活性雰囲気条件を必要とせず開放系で進行します。したがって、有機触媒の商業的可能性は非常に大きいと言えます。

今号では、有機触媒分野における Sigma-Aldrich 製品の応用例と有用な新製品を紹介します。私共は、お客様に選ばれる有機触媒のサプライヤーになるべく努力しています。有機触媒の製品一覧は、米国 Web サイト sigma-aldrich.com/organocatalysis でご覧いただけます。お客様のご要望に合う有機触媒がない場合は、是非お知らせください。今後の製品拡充に活かしてまいります。sialjpts@sial.comにてお客様のご提案をお待ちしております。

Cheminars™

Sigma-Aldrich's New Web-Based Chemistry Seminars



オンラインセミナー Cheminars™

- ・有機合成の最新の技術情報、新製品情報を Web 上で公開
- ・PC からいつでもアクセス可能
- ・約 3 ヶ月ごとの 新トピックス

www.sigma-aldrich.com/cheminars をご覧ください！
(Flash 8 Player が必要です)

弊社の情報誌 *Aldrichimica Acta*, Vol.39, No.3, 2006 に、
MacMillan 教授による総説 "Modern Strategies in Organic Catalysis" を掲載しています。
ご希望の方は、sialjpts@sial.com へ「アクタ 39-3 希望」の件名でご請求ください。

About Our Cover

The cover illustration depicts one of the chiral MacMillan Imidazolidinone OrganoCatalysts™. These compounds were successfully employed in numerous organocatalytic transformations such as 1,3-dipolar cycloadditions, Friedel-Crafts alkylations, α -chlorinations, and intramolecular Michael reactions. Particularly noteworthy, the first direct organocatalytic enantioselective α -fluorination of aldehydes has been accomplished to afford a broad spectrum of highly enantioenriched α -fluoro aldehydes, which are valuable synthons for medicinal agent synthesis.

プロリン類

Jacobsen が「もっとも単純な酵素」と評した L-プロリンは、種々の不斉変換反応を可能にする触媒です。L-プロリンを用いた反応例が最初に報告されたのは、1970年代半ばの Robinson 環化反応でした³。しかし、有機触媒としてのプロリンに大きな可能性が見出されたのは 21 世紀になってからです。これほど時間がかかった理由としては、選択性の高い変換反応は適用範囲が狭く、金属触媒を開発する方が有望であると考えられたためかもしれません。

L-プロリンは、求核性の二級アミンと Brønsted 酸となるカルボン酸を有しており、単環性タンパク質構成アミノ酸の二官能性構造がきわめて重要な要素となっています。この構造が反応経路においてあらかじめ制御された遷移状態を促し、非常に高いエナンチオ選択性を与えます (Scheme 1)⁴。

さらに、低分子化合物であるためプロリンの両鏡像異性体はどちらも入手容易であることが、酵素反応に対する決定的な利点となっています。プロリン触媒反応は数多く開発されています (Scheme 2)⁵。

数々の成功例に刺激され、多くの研究グループが特性を最適化し、合成的にプロリン誘導体を開発してきました (Ref. ChemFiles Vol.5 No.12 「ドラッグディスカバリー用試薬」)。その一部を以下に詳しく紹介します。

近年、List がアルデヒドの触媒的不斉 α -アルキル化反応を報告しました⁶。これまでのところ、通常、この変換反応はプロリンを共有結合性基で修飾することにより反応が促進されます。 α -メチル-L-プロリン (17249) は、L-プロリンに比べてエナンチオ選択性が高く反応速度も向上しています (Scheme 3)。

有機触媒によるシクロプロパン化反応は、通常、触媒と結合したイリドを用いて行われていましたが⁷、MacMillan は、(S)-(-)-2-インドリン-2-カルボン酸 (346802) を用いて触媒的にオレフィン部位を活性化することにより、高エナンチオ選択的にシクロプロパンを生成する有用な経路を見出しました (Scheme 4)⁸。

Aggarwal は、エナンチオ選択的なアルケンの新規エポキシ化反応に有機触媒としてプロトン化した (S)-(-)-2-(ジフェニルメチル)ピロリジン (552534) を用いました⁹。この反応は相間移動触媒存在下で進行しますが、二級アミンが著しく反応速度を高めることが見出され、552534 が相間移動触媒 (PTC) としてのみ作用しているのではないということが明らかになりました。この反応では、1-ナフチル基を有するキラルなピロリジンを用いた場合に最も良い結果が得られています (Scheme 5)。

L-Proline, ReagentPlus™, ≥99%

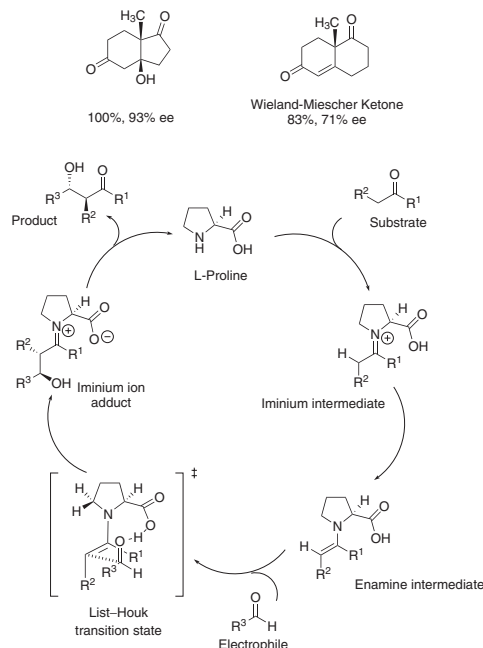
C₅H₉NO₂
MW: 115.13
[α] -84.7° ± 1°, c = 4 in water
[147-85-3]

P0380-10MG	10 mg	¥4,700
P0380-100G	100 g	¥1,000
P0380-1KG	1 kg	¥31,200
P0380-5KG	5 kg	¥125,500

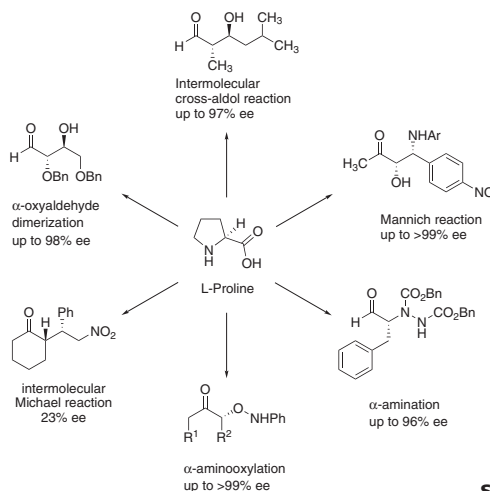
L-Proline, BioChemika, ≥99.0% NT

C₅H₉NO₂
MW: 115.13
[α]_D -84.5° ± 1°, c = 5% in water
[147-85-3]

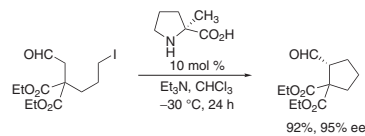
81710-10G	10 g	¥2,500
81710-50G	50 g	¥8,200
81710-250G	250 g	¥27,700



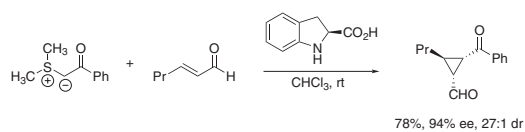
Scheme 1



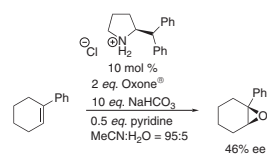
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5

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

D-Proline, ≥99%C₅H₉NO₂

MW: 115.13

[α]_D²⁰ +85.0°, c = 4 in water

[344-25-2]

858919-500MG	500 mg	¥1,700
858919-5G	5 g	¥7,700

**D-Proline, puriss., ≥99.0% NT**C₅H₉NO₂

MW: 115.13

[α]_D²⁰ +85° ± 2°, c = 5% in water

[344-25-2]

81705-1G	1 g	¥9,800
81705-5G	5 g	¥27,300
81705-25G	25 g	¥120,500

**α-Methyl-L-proline, purum, ≥98.0% TLC**C₆H₁₁NO₂

MW: 129.16

[α]_D²⁰ -75° ± 2°, c = 1% in methanol

[42856-71-3]

17249-250MG	250 mg	¥28,500
17249-1G	1 g	¥67,400

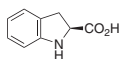
**(S)-(-)-Indoline 2-carboxylic acid, 99%**C₉H₉NO₂

MW: 163.17

[α]_D²⁰ -114° c = 1 in 1N HCl

[79815-20-6]

346802-1G	1 g	¥4,400
346802-5G	5 g	¥16,500

**(R)-(+)-Indoline 2-carboxylic acid**

NEW

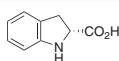
C₉H₉NO₂

MW: 163.17

[α]_D²⁰ +114° c = 1 in 1N HCl

[98167-06-7]

51266-500MG	500 mg	¥11,800
-------------	--------	---------

**3,4-Dehydro-L-proline, BioChemika, ≥99.0% TLC**C₅H₇NO₂

MW: 113.11

[α]_D²⁰ -400° ± 10° c = 0.2% in water

[4043-88-3]

30890-10MG	10 mg	¥6,800
30890-50MG	50 mg	¥27,800

**L-4-Thiazolidinecarboxylic acid, purum, ≥99.0% T**C₄H₇NO₂S

MW: 133.17

[α]_D²⁰ -101° ± 2°, c = 1% in 1 M HCl

[34592-47-7]

88400-10G	10 g	¥3,400
88400-50G	50 g	¥13,000

**L-Azetidine-2-carboxylic acid, purum, ≥98.0% NT**C₄H₇NO₂

MW: 101.10

[α]_D²⁰ -123° ± 2°, c = 4% in water

[2133-34-8]

11542-500MG	500 mg	¥23,500
11542-2.5G	2.5 g	¥86,600

**L-Pipecolic acid, puriss., ≥99.0% NT**C₆H₁₁NO₂

MW: 129.16

[α]_D²⁰ -26° ± 1°, c = 4% in water

[3105-95-1]

80615-100MG	100 mg	¥15,700
80615-500MG	500 mg	¥61,100

**D-Pipecolic acid, purum, ≥99.0% NT**C₆H₁₁NO₂

MW: 129.16

[α]_D²⁰ +27° ± 1°, c = 1% in water

[1723-00-8]

80617-100MG	100 mg	¥24,400
80617-500MG	500 mg	¥81,900

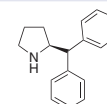
**(S)-(-)-2-(Diphenylmethyl)pyrrolidine, 97%**C₁₇H₁₉N

MW: 237.34

[α]_D²⁴ -3.0°, c = 1% in chloroform

[119237-64-8]

552534-500MG	500 mg	¥22,700
--------------	--------	---------

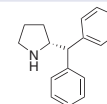
**(R)-(+)-2-(Diphenylmethyl)pyrrolidine, 97%**C₁₇H₁₉N

MW: 237.34

[α]_D²⁰ +3.0°, c = 1% in chloroform

[22348-31-8]

552542-1G	1 g	¥17,700
-----------	-----	---------

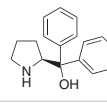
**α,α-Diphenyl-L-prolinol, purum, ≥99.0% HPLC sum of enantiomers**C₁₇H₁₉NO

MW: 253.34

[α]_D²⁰ -69° ± 2°, c = 3% in chloroform

[112068-01-6]

43182-1G	1 g	¥18,200
43182-5G	5 g	¥57,700

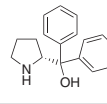
**α,α-Diphenyl-D-prolinol, purum, ≥99.0% HPLC sum of enantiomers**C₁₇H₁₉NO

MW: 253.34

[α]_D²⁰ +69° ± 3°, c = 3% in chloroform

[22348-32-9]

43179-100MG	100 mg	¥15,300
43179-500MG	500 mg	¥26,400

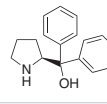
**(S)-(-)-α,α-Diphenyl-2-pyrrolidinemethanol, 99%**C₁₇H₁₉NO

MW: 253.34

[α]_D²⁰ -67°, c = 3 in chloroform

[112068-01-6]

368199-1G	1 g	¥11,700
368199-5G	5 g	¥41,500

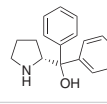
**(R)-(+)-α,α-Diphenyl-2-pyrrolidinemethanol, 98%**C₁₇H₁₉NO

MW: 253.34

[α]_D²⁰ +69°, c = 3% in chloroform

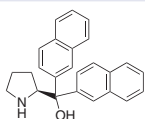
[22348-32-9]

382337-100MG	100 mg	¥13,400
382337-1G	1 g	¥26,600
382337-5G	5 g	¥83,200



(S)-(-)- α,α -Di(2-naphthyl)-2-pyrrolidinemethanol, 99%

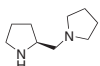
C₂₅H₂₃NO
 MW: 353.46
 [α]_D²⁰ -101°, c = 0.7 in methanol
 [127986-84-9]



445398-250MG	250 mg	¥9,900
445398-1G	1 g	¥27,300

(S)-(+)-1-(2-Pyrrolidinylmethyl)pyrrolidine, 96%

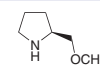
C₉H₁₈N₂
 MW: 154.25
 [α]_D²⁰ +7.0°, c = 2.4 in ethanol
 [51207-66-0]



324450-250MG	250 mg	¥4,000
324450-1G	1 g	¥11,000

(S)-(+)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidine, purum, $\geq 98.0\%$ GC sum of enantiomers

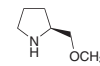
C₆H₁₃NO
 MW: 115.17
 [α]_D²⁰ +2.4° \pm 0.3°, c = 2% in benzene
 [63126-47-6]



65090-1ML	1 mL	¥22,100
65090-5ML	5 mL	¥73,900

(S)-(+)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidine, 99%

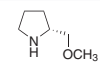
C₆H₁₃NO
 MW: 115.17
 [α]_D²⁰ +2.4°, c = 2 in benzene
 [63126-47-6]



277053-100MG	100 mg	¥2,700
277053-500MG	500 mg	¥9,100
277053-5G	5 g	¥59,900

(R)-(-)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidine, purum, $\geq 98.0\%$ GC sum of enantiomers

C₆H₁₃NO
 MW: 115.17
 [α]_D²⁰ -2.4° \pm 0.3°, c = 2% in benzene
 [84025-81-0]



65089-1ML	1 mL	¥22,100
-----------	------	---------

MacMillan イミダゾリジノン有機触媒

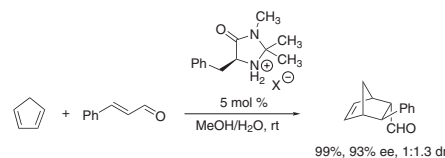
カリフォルニア工科大学の David MacMillan 教授が開発したイミダゾリジノン有機触媒は、数多くの不斉変換反応に利用できる汎用性の高い触媒として考案されたものです。彼の先駆的な研究の中で最初に報告されたのは、キラル有機触媒 **569763** による高エナンチオ選択的 Diels-Alder 反応に関する 2000 年の報告でした (Scheme 6)¹⁰。イミダゾリジノンと α,β -不飽和アルデヒドの縮合により生成した活性化されたイミニウムイオンと種々のジエンが反応し、高収率、高エナンチオ選択的に [4+2] 環化付加物を与えます。

それ以外にも、1,3-双極子環化付加反応¹¹ や、Friedel-Crafts アルキル化反応¹²、 α -塩素化反応¹³、 α -フッ素化反応¹⁴、分子内 Michael 反応¹⁵ など、MacMillan 有機触媒 **569763** を用いた反応が報告されており、いずれの反応も優れたエナンチオ選択性を示しています (Scheme 7)。

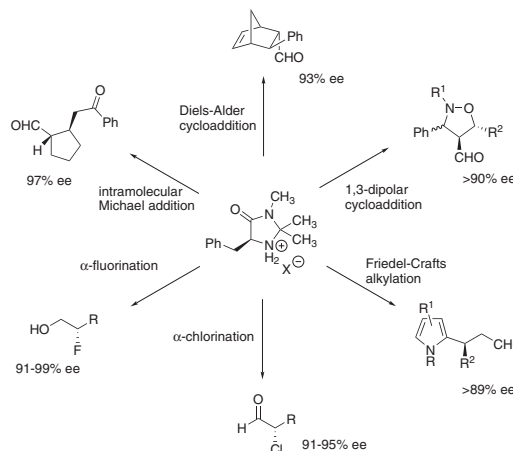
MacMillan は、有機触媒 **569763** を用いたイミニウムとエナミンの触媒反応を確立した後、創薬における重要骨格であるインドールの Friedel-Crafts アルキル化反応への最適化を検討し、有機触媒 **663107** を見出しました (Scheme 8)¹⁶。なお、インドール類の製品リストは ChemFiles Vol. 4 No. 8 「インドール類」をご参照下さい。

その後、MacMillan はピロロインドリン構造を持つ生理活性アルカロイド (-)-フラストラミン B の全合成において、イミダゾリジノン有機触媒 **663107** を用いて巧みに縮合環を構築し、この有機触媒の有用性を示しました (Scheme 9)¹⁷。

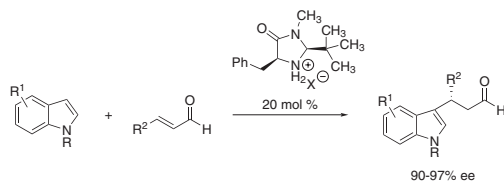
また、NADH を補因子とする酵素による天然の立体選択的水素移動反応に倣い、有機触媒 **661902** と Hantzsch エステル **127220** を併用し、シンプルな α,β -不飽和アルデヒドを高エナンチオ選択的に還元しました (Table 1)¹⁸。この場合、金属触媒による水素化反応とは異なり、エナールの E/Z 立体配置は、新たに生じる立体中心の絶対配置に大きな影響を及ぼしませんでした。



Scheme 6



Scheme 7



Scheme 8

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

さらに、イミニウムのLUMOを下げ、エナミンのHOMOを高める二つの触媒作用が、有害な触媒-触媒相互作用を伴わずに独立に基質を活性化することにより共存する見事な有機カスケード反応を見出し、わずか1段階で複雑な構造の生成物をエナンチオ選択的に得られることを示しました。有機触媒による水素移動反応 (Hantzsch エステル, **120227**) と α -ハロゲン化反応 (*N*-フルオロベンゼンスルホンイミド, **392715**) の両方を適用することにより、 α, β -不飽和アルデヒドへのHF付加反応において、きわめて高いエナンチオ選択性とジアステレオ選択性が達成されています (Scheme 10)。この他にも様々な反応例が報告されています¹⁹。

(5R)-2,2,3-Trimethyl-5-phenylmethyl-4-imidazolidinone monohydrochloride, 97% NEW

C₁₃H₁₈N₂O · HCl

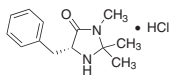
MW: 254.76

[α]_D²⁰ +64°, c = 1 in water

[323196-43-6]

663069-500MG 500 mg ¥6,000

663069-2G 2 g ¥16,000



(5S)-2,2,3-Trimethyl-5-phenylmethyl-4-imidazolidinone monohydrochloride, 97%

C₁₃H₁₈N₂O · HCl

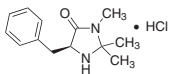
MW: 254.76

[α]_D²⁰ -64°, c = 1 in water

[278173-23-2]

569763-500MG 500 mg ¥6,000

569763-2G 2 g ¥18,600



(5R)-2,2,3-Trimethyl-5-benzyl-4-imidazolidinone dichloroacetic acid, 97% NEW

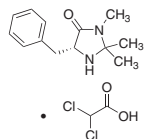
C₁₅H₂₀Cl₂N₂O₃

MW: 347.24

[α]_D²⁰ +52°±4°, c = 1% in methanol

663077-500MG 500 mg ¥11,000

663077-2G 2 g ¥30,000



(5S)-2,2,3-Trimethyl-5-benzyl-4-imidazolidinone dichloroacetic acid, 97% NEW

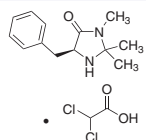
C₁₅H₂₀Cl₂N₂O₃

MW: 347.24

[α]_D²⁰ -52°±4°, c = 1% in methanol

663085-500MG 500 mg ¥11,000

663085-2G 2 g ¥30,000



(2R,5R)-(+)-2-tert-Butyl-3-methyl-5-benzyl-4-imidazolidinone, 97% NEW

C₁₅H₂₂N₂O

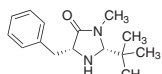
MW: 246.35

[α]_D²⁰ +72°±4°, c = 1% in chloroform

[390766-89-9]

663093-500MG 500 mg ¥12,000

663093-1G 1 g ¥19,000



(2S,5S)-(-)-2-tert-Butyl-3-methyl-5-benzyl-4-imidazolidinone, 97% NEW

C₁₅H₂₂N₂O

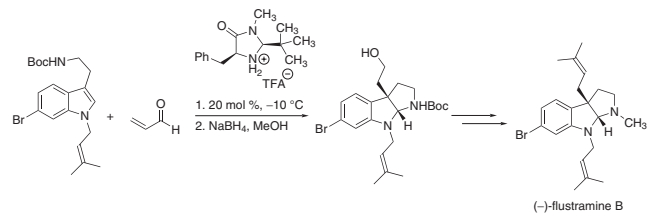
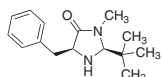
MW: 246.35

[α]_D²⁰ -72°±4°, c = 1% in chloroform

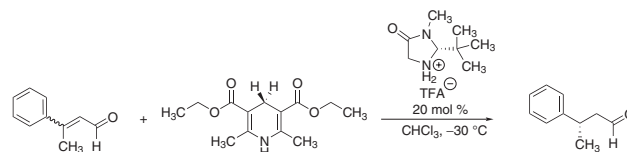
[346440-54-8]

663107-500MG 500 mg ¥12,000

663107-1G 1 g ¥19,000

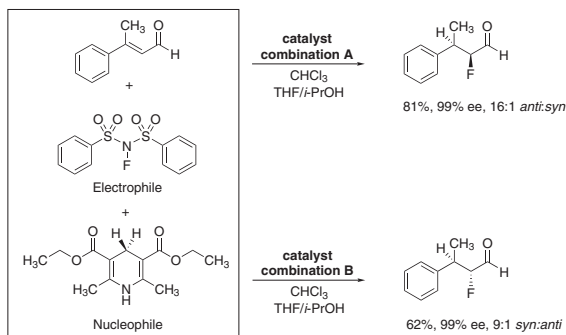
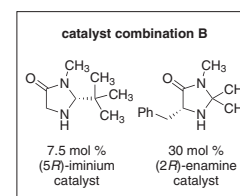
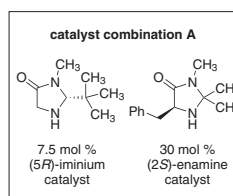


Scheme 9



Alkene geometry	Yield (%)	% ee (abs. config.)
<i>E</i>	91	93 (<i>S</i>)
<i>Z</i>	90	87 (<i>S</i>)
<i>E/Z</i> mix	88	90 (<i>S</i>)

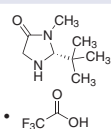
Table 1



Scheme 10

(R)-2-(tert-Butyl)-3-methyl-4-imidazolidinone trifluoroacetate

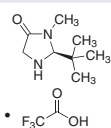
NEW

C₁₀H₁₇N₂O₃F₃
MW: 270.25

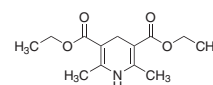
661910-500MG	500 mg	¥10,000
661910-2G	2 g	¥33,000

(S)-2-(tert-Butyl)-3-methyl-4-imidazolidinone trifluoroacetate

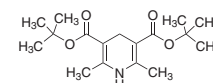
NEW

C₁₀H₁₇N₂O₃F₃
MW: 270.25

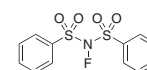
661902-500MG	500 mg	¥10,000
661902-2G	2 g	¥33,000

Diethyl 1,4-dihydro-2,6-dimethyl-3,5-pyridinedicarboxylate, 95%C₁₃H₁₉NO₄
MW: 253.29
[1149-23-1]

120227-1G	1 g	¥8,100
-----------	-----	--------

Di-tert-butyl 2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate, 97%C₁₇H₂₇NO₄
MW: 309.4
[55536-71-5]

659142-1G	1 g	¥7,000
-----------	-----	--------

N-Fluorobenzenesulfonimide, 97%C₁₂H₁₀FNO₂S₂
MW: 315.34
[113745-75-2]

392715-1G	1 g	¥2,800
392715-5G	5 g	¥10,000

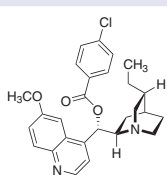
シンコナルカロイド**非対称化**

天然に豊富に存在するシンコナ（キナ）アルカロイドは、擬鏡像異性体として存在する、容易に入手できるキラルアミン触媒です。実際、ごく初期の有機触媒反応で *O*-アセチル化キンを触媒として用いた反応例があります^{3a}。Deng は、改良型シンコナルカロイドを Sharpless 不斉ジヒドロキシル化反応や無水物の非対称化に配位子として使用しました (Scheme 11)。

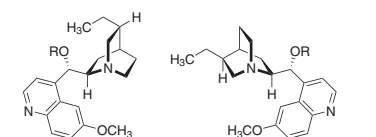
メソ無水物の非対称化によるヘミエステルの生成で、シンコナ触媒は高収率の不斉誘導を達成します (Scheme 12)。この変換反応には、(DHQD)₂AQN (456713) などのビスシンコナルカロイドがさらに有効でした²⁰。

その他、シンコナルカロイドを用いて高エナンチオ選択的な反応が可能なものには、ケトンのシアノ化反応²⁰、チオールのエノンへの 1,4-付加²⁰、メチルケテンの二量化反応²¹、不斉 Baylis-Hillman 反応²²、β-ラクタムの合成²³、α-ハロゲン化反応²⁴、aza-Henry 反応²⁵、分子内アルドール反応²⁶があります。

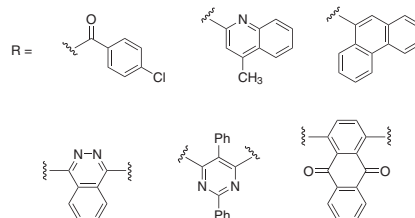
非ラセミ面不斉 (arene) Cr(CO)₃ 錯体は、ジアステレオ選択性の高い変換反応を可能にするキラルビルディングブロックとして重要性が増しており、触媒反応では配位子としての役割も果たします²⁷。Kündig は、キラルジアミン **07317** がメソ Cr 錯体の不斉ベンズイル化/非対称化で非常に有用であることを示しました²⁸。ジアミン **39867** を同じ反応に用いた場合、エナンチオマー過剰率が 98% となりごくわずかに低下しました (Scheme 13)。

Hydroquinidine 4-chlorobenzoate, 98%C₂₇H₂₉ClN₂O₃
MW: 464.98
[α]_D²⁰ -73°, c = 1 in ethanol
[113162-02-0]

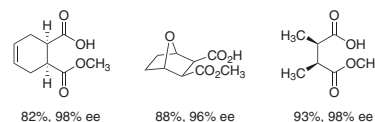
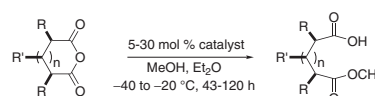
336483-1G	1 g	¥5,200
336483-5G	5 g	¥19,800



Dihydroquinidyl (DHQD) Dihydroquinyl (DHQ)

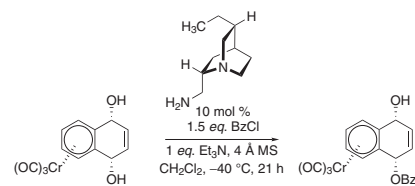


Scheme 11



82%, 98% ee 88%, 96% ee 93%, 98% ee

Scheme 12



89%, 99% ee

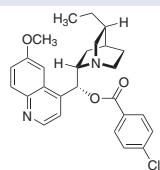
Scheme 13

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

O-(4-Chlorobenzoyl)hydroquinine, 98%

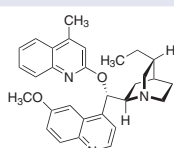
C₂₇H₂₉ClN₂O₃
 MW: 464.98
 $[\alpha]_D^{26} +150^\circ$, c = 1 in ethanol
 [113216-88-9]



336491-1G	1 g	¥7,100
-----------	-----	--------

Hydroquinidine 4-methyl-2-quinolyl ether, 97%

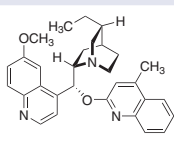
C₃₀H₃₃N₃O₂
 MW: 467.60
 $[\alpha]_D^{25} -168^\circ$, c = 1 in ethanol
 [135042-89-6]



381942-1G	1 g	¥8,100
-----------	-----	--------

Hydroquinine 4-methyl-2-quinolyl ether, 98%

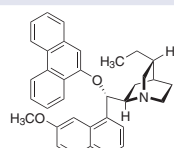
C₃₀H₃₃N₃O₂
 MW: 467.60
 $[\alpha]_D^{20} +260^\circ$, c = 1 in ethanol
 [135096-79-6]



381969-1G	1 g	¥11,300
-----------	-----	---------

Hydroquinidine 9-phenanthryl ether, 96%

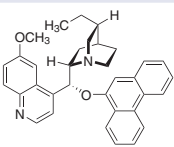
C₃₄H₃₄N₂O₂
 MW: 502.65
 $[\alpha]_D^{20} -348^\circ$, c = 1 in ethanol
 [135042-88-5]



381950-250MG	250 mg	¥11,200
381950-1G	1 g	¥30,500

Hydroquinine 9-phenanthryl ether, 97%

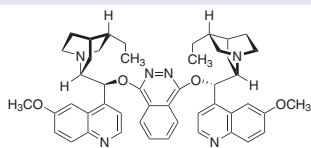
C₃₄H₃₄N₂O₂
 MW: 502.65
 $[\alpha]_D^{20} +420^\circ$, c = 1 in ethanol
 [135096-78-5]



381977-100MG	100 mg	¥8,400
381977-500MG	500 mg	¥27,200

(DHQD)₂PHAL, ≥95%

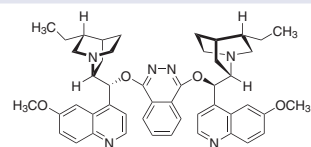
C₄₈H₅₄N₆O₄
 MW: 778.98
 $[\alpha]_D^{22} -262^\circ$, c = 1.2 in methanol
 [140853-10-7]



392731-1G	1 g	¥13,700
-----------	-----	---------

(DHQ)₂PHAL, ≥95%

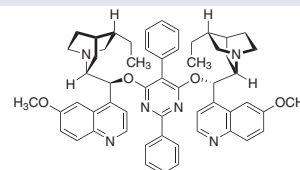
C₄₈H₅₄N₆O₄
 MW: 778.98
 $[\alpha]_D^{22} +336^\circ$, c = 1.2 in methanol
 [140924-50-7]



392723-500MG	500 mg	¥8,100
--------------	--------	--------

(DHQD)₂Pyr, 97%

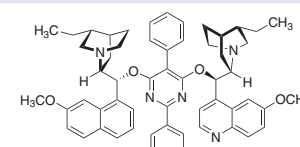
C₅₆H₆₀N₆O₄
 MW: 881.11
 $[\alpha]_D^{20} -390^\circ$, c = 1.2 in methanol
 [149725-81-5]



418951-250MG	250 mg	¥6,900
418951-1G	1 g	¥18,900

(DHQ)₂Pyr, 97%

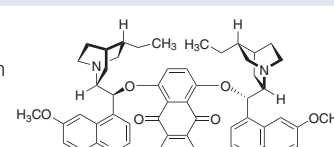
C₅₆H₆₀N₆O₄
 MW: 881.11
 $[\alpha]_D^{20} +455^\circ$, c = 1.2 in methanol
 [149820-65-5]



418978-250MG	250 mg	¥8,400
418978-1G	1 g	¥23,000

(DHQD)₂AQN, 95%

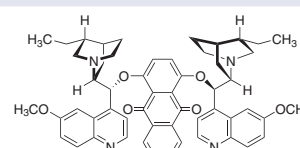
C₅₄H₅₆N₄O₆
 MW: 857.05
 $[\alpha]_D^{20} -468^\circ$, c = 1 in chloroform
 [176298-44-5]



456713-500MG	500 mg	¥7,300
--------------	--------	--------

(DHQ)₂AQN, 95%

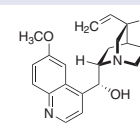
C₅₄H₅₆N₄O₆
 MW: 857.05
 $[\alpha]_D^{20} +495^\circ$, c = 1 in chloroform
 [176097-24-8]



456705-500MG	500 mg	¥7,300
--------------	--------	--------

Quinine, purum, for fluorescence, anhydrous, ≥98.0% NT dried material

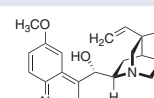
C₂₀H₂₄N₂O₂
 MW: 324.42
 $[\alpha]_D^{20} -126^\circ \pm 5^\circ$, c = 1% in chloroform
 [130-95-0]



22620-5G	5 g	¥6,400
22620-25G	25 g	¥20,300
22620-100G	100 g	¥59,600

Quinidine, purum, crystallized, ≥98.0% NT dried material

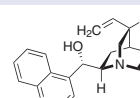
C₂₀H₂₄N₂O₂
 MW: 324.42
 $[\alpha]_D^{20} +265^\circ \pm 5^\circ$, c = 0.8% in ethanol dry matter
 [56-54-2]



22600-10G-F	10 g	¥14,800
22600-50G-F	50 g	¥53,500

Cinchonine, purum, crystallized, ≥98.0% NT

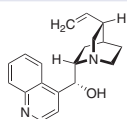
C₁₉H₂₂N₂O
 MW: 294.39
 $[\alpha]_D^{20} +225^\circ \pm 5^\circ$, c = 0.5% in ethanol
 [118-10-5]



27370-25G	25 g	¥4,800
27370-100G	100 g	¥10,800

Cinchonidine, purum, ≥98.0% NT dried material

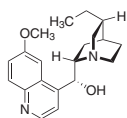
C₁₉H₂₂N₂O
MW: 294.39
[α]_D²⁰ -108° ± 3°, c = 5% in ethanol
[485-71-2]



27350-25G-F	25 g	¥5,400
27350-100G-F	100 g	¥18,900

Hydroquinine, 98%

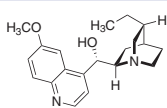
C₂₀H₂₆N₂O₂
MW: 326.43
[α]_D²⁵ -148°, c = 1 in ethanol
[522-66-7]



337714-1G	1 g	¥4,100
337714-5G	5 g	¥13,500

Hydroquinidine, 95%

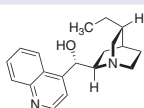
C₂₀H₂₆N₂O₂
MW: 326.43
[α]_D²⁵ +226°, c = 2 in ethanol
[1435-55-8]



359343-1G	1 g	¥3,500
359343-5G	5 g	¥11,300

Hydrocinchonine, purum, ≥97.0% GC sum of enantiomers

C₁₉H₂₄N₂O
MW: 296.41
[α]_D²⁰ +197° ± 4°, c = 0.5% in ethanol
[485-65-4]



54060-500MG	500 mg	¥25,400
-------------	--------	---------

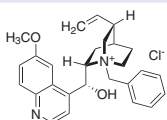
不斉相間移動反応

不斉相間移動触媒 (PTC) は、有機変換反応における数多くの均一系触媒に代わる「環境に優しい」触媒として認められ、幅広い用途が見出されてきました。不斉 PTC として用いられるキラル有機触媒の代表が合成的に修飾されたシンコナルカロイド類です。O-アルキル N-アリアルメチル誘導体の生成法がいくつか開発され、さらには、種々のα-アミノ酸誘導体を生成するグリシンイミンの高エナンチオ選択的なアルキル化反応が開発されました (Table 2)²⁹。

触媒のエナンチオ選択性をさらに向上するため、Jew と Park は、 Spacer 部分を介して 2 個のシンコナルカロイド骨格を結合させました³⁰。このシンコナルカロイド二量体 (06542) は、上記のグリシンイミンのアルキル化反応で 97 ~ 99% ee という高いエナンチオ収率を達成しました。

N-Benzylquininium chloride, 95%

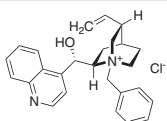
C₂₇H₃₁ClN₂O₂
MW: 451.00
[α]_D²⁰ -235°, c = 1.5 in water
[67174-25-8]



374482-1G	1 g	¥3,600
374482-5G	5 g	¥11,900

N-Benzylcinchoninium chloride, purum, ≥98.0% AT

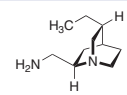
C₂₆H₂₉ClN₂O
MW: 420.97
[α]_D²⁰ +169° ± 3°, c = 0.4% in water
[69221-14-3]



13288-10G	10 g	¥19,000
13288-50G	50 g	¥74,000

(2R,4S,5R)-2-Aminomethyl-5-ethylquinuclidine

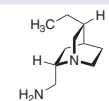
C₁₀H₂₀N₂
MW: 168.28
[α]_D²⁰ +143°, c = 1 in ethanol
[475160-61-3]



39867-100MG	100 mg	¥13,900
39867-500MG	500 mg	¥54,900

(2S,4S,5R)-2-Aminomethyl-5-ethylquinuclidine

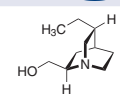
C₁₀H₂₀N₂
MW: 168.28
[α]_D²⁰ -28°, c = 1 in ethanol
[475160-59-9]



07317-100MG	100 mg	¥13,900
07317-500MG	500 mg	¥54,900

(2R,4S,5R)-2-Hydroxymethyl-5-ethylquinuclidine

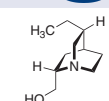
C₁₀H₁₉NO
MW: 169.26
[α]_D²⁰ +147°, c = 1 in chloroform
[219794-81-7]



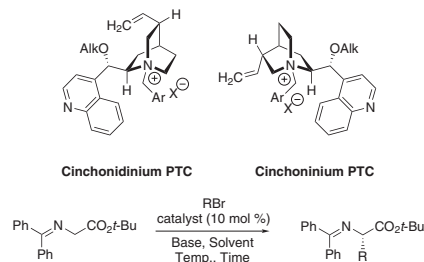
49463-100MG	100 mg	¥13,900
49463-500MG	500 mg	¥54,900

(2S,4S,5R)-2-Hydroxymethyl-5-ethylquinuclidine

C₁₀H₁₉NO
MW: 169.26
[α]_D²⁰ -5.1°, c = 1 in chloroform
[219794-79-3]



51957-100MG	100 mg	¥15,200
51957-500MG	500 mg	¥54,900

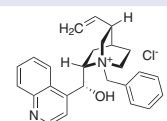


Cat. No.	Cinchona PTC		Cat. Gen.	R-Br	% Y	% ee
	N-Ar	O-Alk				
524433	Benzyl	H	Br	1st	PhCH ₂ -	85 60
359580	Benzyl	H	Cl	1st	4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	95 66
514276	Benzyl	Allyl	Br	2nd	4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂ -	- 81
515701	9-Anthracenylmethyl	H	Cl	3rd	PhCH ₂ -	68 91
499617	9-Anthracenylmethyl	Allyl	Br	3rd	PhCH ₂ -	87 94
06542	2,7-Naphthalenediyl dimethyl	Allyl	Br	dimeric	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -	91 99

Table 2

(8S,9R)-(-)-N-Benzylcinchonidinium chloride, 98%

C₂₆H₂₉ClN₂O
MW: 420.97
[α]_D²⁰ -180°, c = 1.3 in water
[69257-04-1]



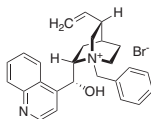
359580-2G	2 g	¥3,300
359580-10G	10 g	¥11,100

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

N-Benzylcinchonidinium bromide, 97%

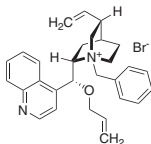
C₂₆H₂₉BrN₂O
 MW: 465.43
 [α]_D²⁰ -138°, c = 1 in chloroform
 [118089-84-2]



524433-5G	5 g	¥7,100
-----------	-----	--------

O-Allyl-N-benzylcinchonidinium bromide

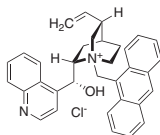
C₂₉H₃₃BrN₂O
 MW: 505.49
 [α]_D²⁰ -158°, c = 1 in chloroform
 [158195-40-5]



514276-1G	1 g	¥19,400
-----------	-----	---------

N-(9-Anthracenylmethyl)cinchonidinium chloride, 85%

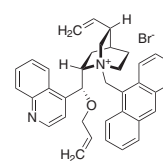
C₃₄H₃₃ClN₂O
 MW: 521.09
 [199588-80-2]



515701-5G	5 g	¥15,300
515701-25G	25 g	¥50,400

O-Allyl-N-(9-Anthracenylmethyl)cinchonidinium bromide, 95%

C₃₇H₃₇BrN₂O
 MW: 605.61
 [α]_D²⁰ -340°, c = 0.45 in chloroform
 [200132-54-3]

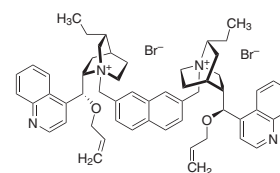


499617-1G	1 g	¥10,700
499617-5G	5 g	¥35,600

O,O'-Diallyl-N,N'-(2,7-naphthalenediylidimethyl)bis(hydrocinchonidinium) dibromide

NEW

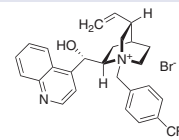
C₅₆H₆₆Br₂N₄O₂
 MW: 986.96
 [480427-57-4]



06542-100MG-F	100 mg	¥16,700
---------------	--------	---------

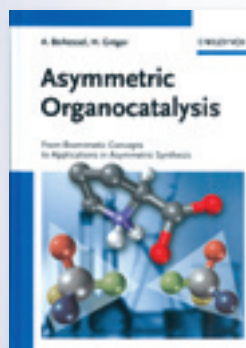
N-(4-Trifluoromethylbenzyl)cinchoninium bromide, purum, ≥98.0% AT

C₂₇H₂₈BrF₃N₂O
 MW: 533.42
 [α]_D²⁰ +140° ± 20° in ethanol
 [95088-20-3]



91851-1G	1 g	¥10,500
91851-5G	5 g	¥38,800

Asymmetric Organocatalysis: From Biomimetic Concepts to Applications in Asymmetric Synthesis



A. Berkessel and H. Gröger, Wiley-VCH, 2005, 454pp. Hardcover.

不斉触媒は、現代有機化学における大きな課題の一つです。すでに確立された金属錯体を触媒とする不斉合成やバイオ触媒に加え、「純粋な」有機触媒の利用は、キラルビルディングブロックをさらに効率よく合成する方法であることが明らかになりました。経験豊富な著者達が、金属不含の有機触媒の主要な応用法について初めて概説しました。本書は産業界やアカデミックで有機化学に携わる方々を対象に、求核置換反応や付加反応のみならず、環化付加反応や酸化還元反応など数多くの反応を幅広く紹介しています。

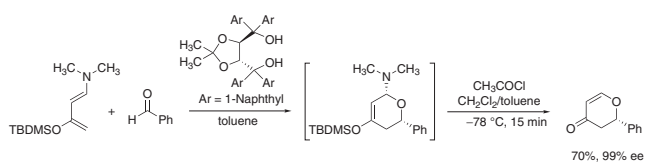
Z704113	¥25,500
---------	---------

Please visit sigma-aldrich.com/books for a complete list of over 1700 titles, tables of contents, or to order online.

TADDOL

近年、キラルな Brønsted 酸触媒は、金属触媒に代わり重要性が増しています³¹。いくつかの酵素反応と同様、この反応は水素結合の活性化を経て進行します。

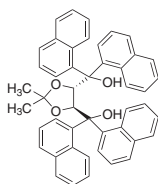
金属触媒による不斉反応に TADDOL を使用した多数の反応例に加え³²、Rawal は最近、TADDOL を Brønsted 酸有機触媒として使用し、高エナンチオ選択的なヘテロ Diels-Alder 反応が可能であると報告しています³³。電子豊富ジエンとベンズアルデヒドの反応に 10 mol% の TADDOL **395242** を用いると、ジヒドリップロンを単一の立体異性体として生成します (Scheme 14)。



Scheme 14

(4S,trans)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(1-naphthyl)-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol, 99%

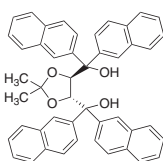
$C_{47}H_{38}O_4$
MW: 666.80
[α]_D²⁰ +280°, c = 1 in ethyl acetate
[171086-52-5]



395242-1G	1 g	¥7,900
-----------	-----	--------

(4R,5R)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(2-naphthyl)-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol, 99%

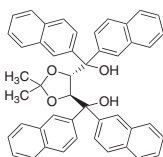
$C_{47}H_{38}O_4$
MW: 666.80
[α]_D²⁰ -116°, c = 1 in ethyl acetate
[137365-09-4]



393754-250MG	250 mg	¥10,700
393754-1G	1 g	¥31,200

(4S,5S)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(2-naphthyl)-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol, 98%

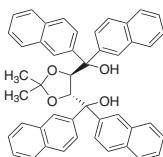
$C_{47}H_{38}O_4$
MW: 666.80
[α]_D²⁰ +116°, c = 1 in ethyl acetate
[137365-16-3]



393762-250MG	250 mg	¥10,600
393762-1G	1 g	¥31,200

(4R,5R)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(2-naphthyl)-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol, purum, ≥99.0% HPLC sum of enantiomers

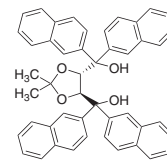
$C_{47}H_{38}O_4$
MW: 666.80
[α]_D²⁰ -116° ± 2°, c = 1 in ethyl acetate
[137365-09-4]



59490-1G-F	1 g	¥21,000
59490-5G-F	5 g	¥89,300

(4S,5S)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(2-naphthyl)-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol, purum, ≥98.0% HPLC sum of enantiomers

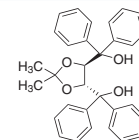
$C_{47}H_{38}O_4$
MW: 666.80
[α]_D²⁰ +116° ± 2°, c = 1 in ethyl acetate
[137365-16-3]



59488-5G-F	5 g	¥84,200
------------	-----	---------

(4R,5R)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol

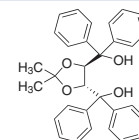
$C_{31}H_{30}O_4$
MW: 466.57
[α]_D²⁰ -62.6°, c = 1 in chloroform
[93379-48-7]



265004-250MG	250 mg	¥7,400
265004-1G	1 g	¥20,300

(4R,5R)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol, purum, ≥97.0% HPLC sum of enantiomers

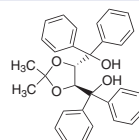
$C_{31}H_{30}O_4$
MW: 466.57
[α]_D²⁰ -67° ± 2°, c = 1 in chloroform
[93379-48-7]



59532-1G	1 g	¥17,500
----------	-----	---------

(4S,5S)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol

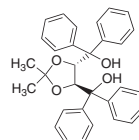
$C_{31}H_{30}O_4$
MW: 466.57
[α]_D²⁰ +67°, c = 1 in chloroform
[93379-49-8]



264997-250MG	250 mg	¥10,100
264997-1G	1 g	¥26,800

(4S,5S)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol, purum, ≥97.0% HPLC sum of enantiomers

$C_{31}H_{30}O_4$
MW: 466.57
[α]_D²⁰ +67° ± 2°, c = 1 in chloroform
[93379-49-8]



59534-250MG-F	250 mg	¥5,900
59534-1G-F	1 g	¥21,200

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

TADDOLS

ALDRICH®

NEW SOLVIAS® CHIRAL PHOSPHINE LIGANDS

The Ultimate Toolkit for Asymmetric Catalysis

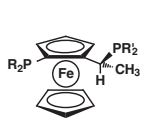


- 80 air-stable, non-hygroscopic ligands and catalysts
- Modular and tunable ligand design
- Industrially proven applications
- CD-ROM including CoA's and MSDS for each product

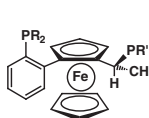
All in one convenient kit!

Solvias社のChiral Ligands Kitは、

40種の配位子・触媒について、それぞれの両異性体を揃え、あわせて80種(各100mg)を含む不斉触媒のスクリーニングキットです。



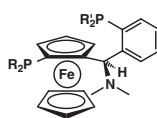
Josiphos



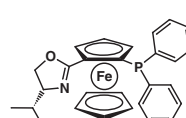
Walphos



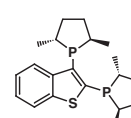
Mandypfos



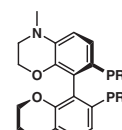
Taniaphos



Naud



Butiphane



Solphos

【キット内容】・触媒・配位子80種(各100mg) ・CD-ROM(各試薬の分析表とMSDSを収載)

※80種の触媒・配位子は、100mg, 500mg, 1g, 5g 容量で個別販売もしていますので、追加購入が可能です。

Solvias® Chiral Ligands Kit

12000-1KT

1 Kit

¥425,000

For detailed information about the ligand kit and individual components, please visit sigma-aldrich.com/solviasligands.

sigma-aldrich.com

Solvias is a registered trademark of Solvias AG.



SIGMA-ALDRICH

Schaus MBH 触媒

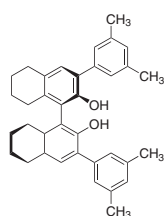
オクタヒドロ-BINOL 誘導体である Brønsted 酸触媒 **669172** を用いた、種々のアルデヒドに対するシクロヘキサノンの高エナンチオ選択的付加 (不斉 Morita-Baylis-Hillman 反応) が、Schaus により報告されています (Scheme 15)。高いエナンチオ選択性を実現するには、BINOL 誘導体の部分的な環の飽和と 3,3' 位の置換基が重要です³⁴。

(R)-3,3'-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-bi-2-naphthol

(R)-3,3'-bis-(3,5-dimethylphenyl)-5,6,7,8,5',6',7',8'-octahydro-[1,1']binaphthalenyl-2,2'-diol

C₃₆H₃₈O₂

MW: 502.69



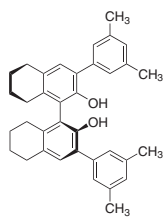
669180-100MG 100 mg ¥17,000

(S)-3,3'-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-bi-2-naphthol

(S)-3,3'-bis-(3,5-dimethylphenyl)-5,6,7,8,5',6',7',8'-octahydro-[1,1']binaphthalenyl-2,2'-diol

C₃₆H₃₈O₂

MW: 502.69



669172-100MG 100 mg ¥17,000

Related Products

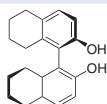
(R)-5,5',6,6',7,7',8,8'-Octahydro-bi-2-naphthol, 98%

C₂₀H₂₂O₂

MW: 294.39

[α]_D²⁰ +75°, c = 1% in THF

[65355-14-8]



540560-100MG 100 mg ¥9,500

540560-1G 1 g ¥29,300

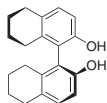
(S)-5,5',6,6',7,7',8,8'-Octahydro-bi-2-naphthol, 97%

C₂₀H₂₂O₂

MW: 294.39

[α]_D²⁰ -75°, c = 1% in THF

[65355-00-2]



540579-100MG 100 mg ¥3,900

540579-1G 1 g ¥12,200

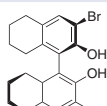
(R)-(+)-3,3'-Dibromo-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro(1,1'-binaphthalene)-2,2'-diol, 97%

C₂₀H₂₀Br₂O₂

MW: 452.18

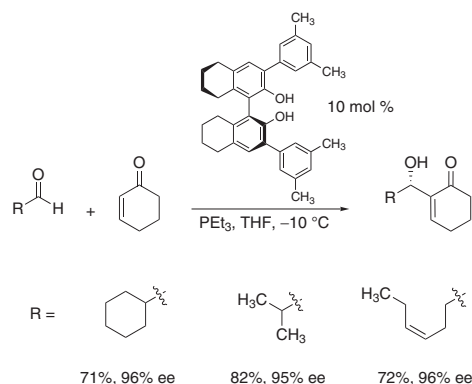
[α]_D²⁰ +53°, c = 1% in THF

[65355-08-0]



540587-100MG 100 mg ¥9,500

540587-1G 1 g ¥29,300



Scheme 15

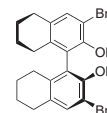
(S)-(+)-3,3'-Dibromo-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro(1,1'-binaphthalene)-2,2'-diol, 97%

C₂₀H₂₀Br₂O₂

MW: 452.18

[α]_D²⁰ -53°, c = 1% in THF

[765278-73-7]



540595-100MG 100 mg ¥9,700

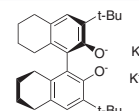
540595-1G 1 g ¥29,600

(R)-3,3'-Di-tert-butyl-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-bi-2-naphthol dipotassium salt, purum, ≥95.0% (dry substance, CHN)

C₂₈H₃₆K₂O₂

MW: 482.78

[350683-75-9]



77939-100MG-F 100 mg ¥16,000

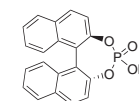
(R)-(-)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate, ≥98.0%

C₂₀H₁₃O₄P

MW: 348.29

[α]_D²⁰ -605°, c = 1.35% in methanol

[39648-67-4]



248932-250MG 250 mg ¥4,700

248932-1G 1 g ¥14,300

248932-5G 5 g ¥56,500

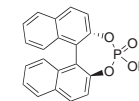
(S)-(+)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate, 97%

C₂₀H₁₃O₄P

MW: 348.29

[α]_D²⁰ +595°, c = 1.35% in methanol

[35193-64-7]



248940-250MG 250 mg ¥5,300

248940-1G 1 g ¥14,300

248940-5G 5 g ¥60,600

バルク供給/スケールアップのご相談は…

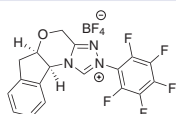
ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@cial.com

Rovis トリアゾリウム触媒

Rovis は、塩基存在下でトリアゾリウム塩 **667080** が含窒素ヘテロ環カルベン有機触媒として作用し、高エナンチオ選択的な分子内 Stetter 反応を可能にすることを示しました。Stetter 反応 (α, β -不飽和化合物へのアルデヒドの共役付加)は、四級立体中心を有する 1,4-ジカルボニル化合物を構築する優れた反応法です (Scheme 16)³⁵。

5a(R),10b(S)-5a,10b-Dihydro-2-(pentafluorophenyl)-4H,6H-indeno[2,1-b][1,2,4]triazolo[4,3-d][1,4]oxazinium tetrafluoroborate

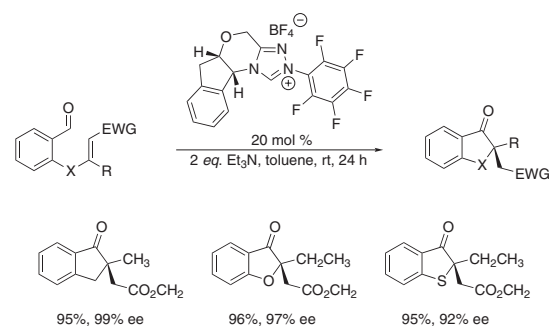
C₁₈H₁₁BF₄N₃O
MW: 467.10



674788-250MG

250 mg

¥15,600



Scheme 16

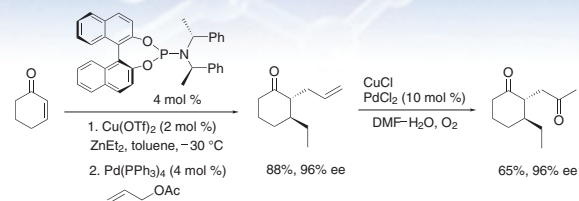
References

- (1) For excellent review articles on organocatalysis, see: (a) Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3726. (b) Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138. (c) Houk, K. N.; List, B. (Eds.) *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 487. (d) Berkessel, A.; Gröger, H. *Asymmetric Organocatalysis*, VCH, Weinheim, 2004. (e) Seayad, J.; List, B. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719. (f) Kočovský, P.; Malkov, A. V. (Eds.) *Tetrahedron Symposia-in-print: Asymmetric Organocatalysis* **2006**, *62*, 243.
- (2) Movassaghi, M.; Jacobsen, E. N. *Science* **2002**, *298*, 1904.
- (3) For early examples of organocatalyzed reactions, see: (a) Pracejus, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *634*, 9. (b) Hajos, Z. G.; Parrish, D. R. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615. (c) Eder, U.; Sauer, G.; Wiechert, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 496.
- (4) Bahmanyar, S.; Houk, K. N.; Martin, H. J.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2475.
- (5) (a) Mannich reaction: List, B.; Pojarliev, P.; Biller, W. T.; Martin, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 827. (b) α -Amination: List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5656. (c) Zhong, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4247; α -Aminoxylation: Brown, S. P.; Brochu, M. P.; Sinz, C. J.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10808; Bøgevig, A.; Sunden, H.; Córdova, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1109. (d) Michael addition: List, B.; Pojarliev, P.; Martin, H. J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2423. (e) α -Oxyaldehyde dimerization: Northrup, A. B.; Mangion, I. K.; Hettche, F.; MacMillan, D. W. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2152. (f) Cross-aldol reaction: Northrup, A. B.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6798.
- (6) Vignola, N.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 450.
- (7) (a) Aggarwal, V. K.; Alonso, E.; Fang, G.; Ferrara, M.; Hynd, G.; Porcelloni, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1433. (b) Aggarwal, V. K.; Winn, C. L. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 611.
- (8) Kunz, R. K.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3240.
- (9) Aggarwal, V. K.; Lopin, C.; Sandrinelli, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7596.
- (10) Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243.
- (11) Jen, W. S.; Wiener, J. J. M.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9874.
- (12) Paras, N. A.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4379.
- (13) Brochu, M. P.; Brown, S. P.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4108.
- (14) Beeson, T. D.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8826.
- (15) Fonseca, M. H.; List, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3958.
- (16) Austin, J. F.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1172.
- (17) Austin, J. F.; Kim, S. G.; Sinz, C. J.; Xiao, W. J.; MacMillan, D. W. C. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5482.
- (18) Ouellet, S. G.; Tuttle, J. B.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 32.
- (19) Huang, Y.; Walji, A. M.; Larsen, C. H.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15051.
- (20) Tian, S.-K.; Chen, Y.; Hang, J.; Tang, L.; McDaid, P.; Deng, L. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 621.
- (21) Calter, M. A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8006.
- (22) Iwabuchi, Y.; Nakatani, M.; Yokoyama, N.; Hatekeyama, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10219.
- (23) Taggi, A. E.; Hafez, A. M.; Wack, H.; Young, B.; Drury, W. J.; Leckta, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7831.
- (24) Wack, H.; Taggi, A. E.; Hafez, A. M.; Drury, W. J.; Leckta, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1531.
- (25) Bernardi, L.; Fini, F.; Herrera, R. P.; Ricci, A.; Sgarzani, V. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 375.
- (26) Cortez, G. S.; Tennyson, R. L.; Romo, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7945.
- (27) Pape, A.; Kaliappan, K.; Kündig, E. P. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2917.
- (28) Kündig, E. P.; Lomberget, T.; Bragg, R.; Poulard, C.; Bernardinelli, G. *Chem. Commun.* **2004**, 1548.
- (29) (a) O'Donnell, M. J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 506. (b) Lygo, B.; Andrews, B. J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 518.
- (30) Jew, S.-S.; Jeong, B.-S.; Yoo, M.-S.; Huh, H.; Park, H.-G. *Chem. Commun.* **2001**, 1244.
- (31) (a) Schreiner, P. R. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289. (b) Pihko, P. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2062.
- (32) Seebach, D.; Beck, A. K.; Heckel, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 92.
- (33) Huang, Y.; Unni, A. K.; Thadani, A. N.; Rawal, V. H. *Nature* **2003**, *424*, 146.
- (34) McDougal, N. T.; Schaus, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12094.
- (35) Kerr, M. S.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8876.

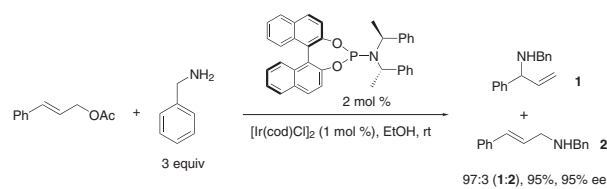
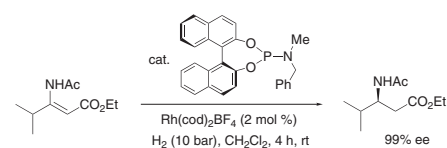
DSM MonoPhos™ Family Highly Efficient Privileged Ligands

製品の特徴

- 種々の変換反応において優れたエナンチオ制御能
- 少量使用で高活性
- 低圧条件下での水素化
- 貴重なキラル化合物を生成するタンデム反応に使用可能

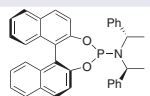


Feringa らは、重要な BINOL をプラットフォームとする多様なキラルホスホルアミタイトのアーレイを構築しました¹。MonoPhos ファミリーは、金属触媒による有機金属の不斉 1,4-付加反応、アリルアルキル化反応、*meso*-シクロアルケンオキシドの非対称化などに、高いエナンチオ選択性を示します²。(S)-N-benzyl-N-methyl-MonoPhos 誘導体は (E)-N-アセチル-デヒドロ-βアミノ酸エステルの高選択的な還元反応により、光学的に純粋なβアミノ酸誘導体を得るのに用いることが出来る点が優れています。Sigma-Aldrich は、DSM との提携により、MonoPhos リガンドを試験研究用に供給します。



(S,S,S)-(+)-(3,5-Dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalen-4-yl)bis(1-phenylethyl)amine, 97% NEW

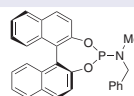
C₃₆H₃₀NO₂P
FW: 539.6
[380230-02-4]



665290-100MG	100 mg	¥10,200
665290-500MG	500 mg	¥44,000
665290-2G	2 g	¥158,000

(S)-(+)-Benzyl-(3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalen-4-yl)methylamine, 97% NEW

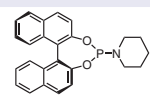
C₂₈H₂₂NO₂P
FW: 435.45
[490023-37-5]



665355-100MG	100 mg	¥7,600
665355-500MG	500 mg	¥34,000
665355-2G	2 g	¥127,000

(S)-(+)-(3,5-Dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalen-4-yl)piperidine, 97% NEW

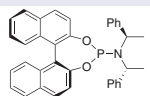
C₂₅H₂₂NO₂P
FW: 399.42



665479-100MG	100 mg	¥7,000
665479-500MG	500 mg	¥32,000
665479-2G	2 g	¥110,000

(S,R,R)-(+)-(3,5-Dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalen-4-yl)bis(1-phenylethyl)amine, 97% NEW

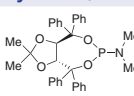
C₃₆H₃₀NO₂P
FW: 539.6
[415918-91-1]



665363-100MG	100 mg	¥10,200
665363-500MG	500 mg	¥44,000
665363-2G	2 g	¥159,800

(3aR,8aR)-(-)-(2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyl-tetrahydro-[1,3]dioxolo(4,5-e)[1,3,2]dioxaphosphin-6-yl)Dimethylamine, 96% NEW

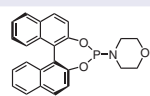
C₃₃H₃₄NO₄P
FW: 539.6
[213843-90-4]



665460-100MG	100 mg	¥17,800
665460-500MG	500 mg	¥75,000

(S)-(+)-(3,5-Dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalen-4-yl)morpholine, 97% NEW

C₂₄H₂₀NO₂P
FW: 401.39



665487-100MG	100 mg	¥7,000
665487-500MG	500 mg	¥32,000
665487-2G	2 g	¥110,000

(1) Feringa, B. L. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 346. (2) (a) Feringa, B. L. et al. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2620 (b) Martina, S. L. X. et al. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7159 (c) Malda, H. et al. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1169 (d) Alexakis, A. et al. *Chem. Commun.* **2005**, 2843 (e) Streiff, S. et al. *Chem. Commun.* **2005**, 2957 (f) Bertozzi, F. et al. *Org. Lett.* **2000**, 2, 933. (g) Ohmura, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15164. (3) (a) Pena, D. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14552 (b) Van den Berg, M. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 308.

sigma-aldrich.com

¹MonoPhos™ family ligands are sold under license from DSM for research purposes only. Patent WO 0204466 applies.


SIGMA-ALDRICH

Sigma-Aldrich 新サーチエンジンのご紹介

(<http://www.sigmaaldrich.com/>)

さまざまな Key Word や...

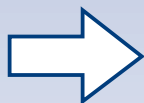


ぜひご利用下さい!

ご不明な点は
テクニカルサポート
までどうぞ!



Substructure を選んで
構造式から



必要な試薬をお探しいただけます

MSDS、ロット試験成績表、NMR/IRスペクトル、
国内在庫状況、価格を公開!

The screenshot shows the product details page for '540099 (R)-(+)-Styrene oxide'. It includes the Aldrich logo and '97%' purity. The 'Synonyms' section lists '(R)-(+)-Phenylacetylene' and '(R)-Phenylstyrene oxide'. The 'Molecular Formula' is C₈H₈O, 'Molecular Weight' is 120.15, 'CAS Number' is 20780-53-4, 'EINECS Registry Number' is 1994, and 'MDL number' is MFCD00066210. A table shows 'Inventory' with columns for 'Product Number', 'Price', 'Last Update', and 'Status'. The 'Descriptions' section states 'Packaging: 5, 25 g in glass bottle' and 'Legal Information: Manufactured under license by Rhodia Pharma Solutions, using Jacobsen HIR technology'. The 'Properties' section lists '[α]_D20: +21° (neat)', 'enantiomeric excess: 97% (e.e.)', 'opt. rot.: -22°', 'n_D20: 1.534 (lit.)', and 'bp: 99-101° C/23 mm Hg (lit.)'. A sidebar on the right contains various links and options.



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4F

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