

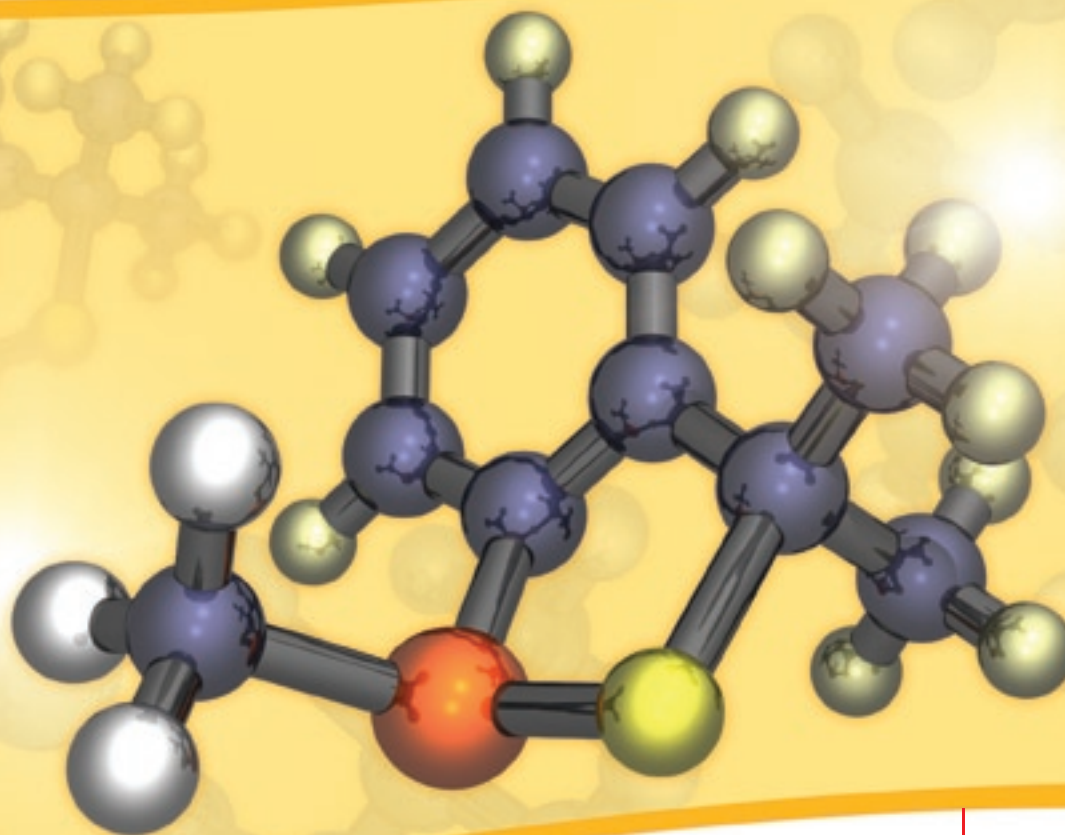
ChemFiles

Vol. 8, No. 3

ALDRICH
Chemistry

フッ素化反応

Fluorination



*3,3-Dimethyl-1-(trifluoromethyl)-
1,2-benziodoxole (Togni Reagent):
an effective reagent for electrophilic
trifluoromethylation*

Deoxo-Fluor®

TFEDMA

Togni Reagent

Ruppert–Prakash Reagent

TDAE

はじめに

フッ素は炭化水素に比べて化合物の立体的な性質を大きく変えずに生物学的な性質を大きく変えることができるため、薬物や農業に適した分子構造にフッ素を導入することは重要な課題になっています。しかし、官能基化された分子の温和かつ選択的なフッ素化は合成的に困難であることが多く、活発な研究が続けられている分野です。

本号では、Sigma-Aldrich のフッ素化剤の中で最も重要な製品をいくつかご紹介します。Deoxo-Fluor® と 1,1,2,2-テトラフルオロエチル-N,N-ジメチルアミンは、優れた選択性を示し、類似の試薬よりも安定性の高いフッ素化剤です。Ruppert-Prakash 試薬と TDAE は求核的トリフルオロメチル化剤であるのに対して、Togni 試薬はこれと相補的な関係にある求電子剤です。また、常に品揃えを拡大している弊社の製品群に最近追加されたフッ素置換基を有するビルディングブロックも掲載しました。

万一、皆様のご研究に必要な試薬が見つからない場合には、弊社テクニカルサポートへご相談ください。皆様からのご提案をお待ちしています。(テクニカルサポート連絡先は裏表紙をご覧ください)



Mark Redlich
Product Manager

化学合成に関する最新情報をお伝えする ChemFiles は、無料でお送りしています。

◎ご希望の方は、下記季刊誌 *Acta* のお申し込みページにて必要事項および、その他の欄に「ChemFiles 発送希望」とご記入の上、送信してください。次回よりお送りいたします。

<http://www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/acta/registration/>

◎ ChemFiles のバックナンバー (PDF) は下記サイトで公開しています。

<http://www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/chemfile/>

Aldrichimica Acta

季刊誌 Acta は無料でお届けしています

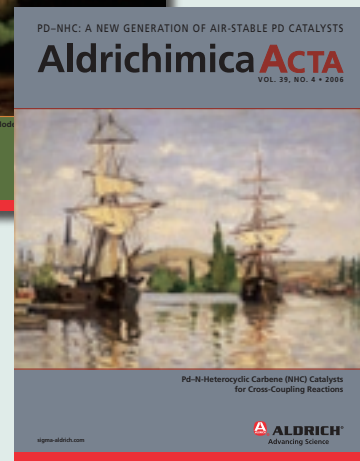
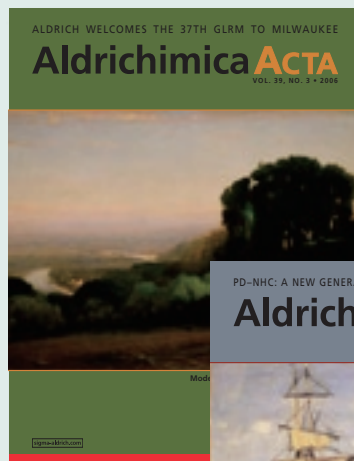
Aldrichimica Acta (アクタ) は、化学者の国際的な研究討論の場として 40 年間にわたり皆様にご愛読いただいております。世界各国の研究者が執筆者となり、主に、有機、有機金属、生物有機、無機化学の合成に関するテーマについて幅広い内容の記事を掲載しています。

Aldrichimica Acta に掲載されているのは専門的な記事・論文ばかりではありません。たとえば実験のちょっとしたコツやアイデアを化学者同士で交換し合う “Lab Notes” のようなコーナーもあります。また、アルドリッチの最新化合物、実験器具、書籍などもご紹介しています。

アクタは年に 3～4 回発行され、現在世界各国 12 万人の研究者の皆様にご愛読いただいております。

アクタをご希望の方、また、過去に発行されたバックナンバーをご覧になりたい方は、下記 URL へアクセスしてください。

<http://www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/acta/>



表紙について

表紙の図は、3,3-ジメチル-1-(トリフルオロメチル)-1,2-ベンゾヨードキソール (Togni 試薬) の構造を三次元的に表したものです。Togni 試薬は、取り扱いが容易で、さまざまな官能基に幅広く適用でき、大きな溶媒依存性のない求電子的トリフルオロメチル化剤です。

Bis(2-methoxyethyl)aminosulfur Trifluoride (Deoxo-Fluor®)

1999年にLalらによって最初に報告されたビス(2-メトキシエチル)アミノ硫黄トリフルオリド(Deoxo-Fluor®)¹は、(ジエチルアミノ)硫黄トリフルオリド(DAST)に代わる熱的に安定な化合物として有機合成にきわめて有用であることが明らかになっています。Deoxo-Fluorは、アルコールからアルキルフルオリドへの変換、アルデヒドやケトンからgem-ジフルオリドへの変換、カルボン酸から酸フルオリドやトリフルオロメチル誘導体への変換を容易に行うことができます(Scheme 1)²。

最近、4-フルオロプロリンの2-アザビシクロ[2.2.1]ヘキサナナログの合成にDeoxo-Fluorが用いられたことが報告されています(Scheme 2)³。通常、この反応はキラルな炭素の反転を伴って進行しますが、ひずみのかかったこの基質ではアミド基の隣接基関与によって立体配置が保持されています。

Deoxo-Fluorを用いると、この他にもさまざまな変換反応を行うことができます。最近の例では、一連のキラルなC₂ビスオキサゾリン配位子の合成にDeoxo-Fluorを利用できることが明らかになっています(Scheme 3)⁴。Deoxo-FluorはDASTなどのほかの試薬よりも化学選択性に優れていたほか、配位子の立体的および電子的性質の違いに対する許容性がありました。さらに、Deoxo-Fluorを用いると、ほとんどの配位子をクロマトグラフィーにたよらずに精製することができました。

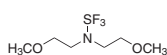
カンザス大学のGunda Georgは、Deoxo-Fluorを用いて酸をアミド、ペプチドまたはWeinrebアミドに変換するワンポット合成法を報告しています(Scheme 4)⁵。この反応は温和な条件で進行し、簡単な精製によって目的物が高収率で得られます。

Kanganiのグループは、Deoxo-Fluorを用いるワンポットでの変換反応に関する論文をいくつか報告しています⁶。一般に、この反応ではまずカルボン酸を酸フルオリドに変換したのちに、これをさまざまな求核剤と反応させることによって、オキサゾリン、アルデヒド、ケトン、ベンゾオキサゾール、オキサジアゾール、アシルアジド、ニトリルが得られています(Scheme 5)。

References: (1)(a) Lal, G. S. et al. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7048. (b) Lal, G. S. et al. *Chem. Commun.* **1999**, 215. (2) Singh, R. P.; Shreeve, J. M. *Synthesis* **2002**, 2561. (3) Jenkins, C. L. et al. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8565. (4) Albano, V. G. et al. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6451. (5) White, J. M. et al. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2573. (6)(a) Kangani, C. O.; Kelley, D. E. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8917. (b) Kangani, C. O. et al. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6289. (c) Kangani, C. O. et al. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6497. (d) Kangani, C. O. et al. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5933.

Bis(2-methoxyethyl)aminosulfur trifluoride

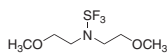
Deoxo-Fluor®
[202289-38-1]
C₆H₁₄F₃NO₂S
FW 221.24



494119-5G	5 g	¥13,600
494119-25G	25 g	¥37,100
494119-100G	100 g	¥111,200

Deoxo-Fluor® solution

Bis(2-methoxyethyl)aminosulfur trifluoride solution
[202289-38-1]
C₆H₁₄F₃NO₂S
FW 221.24

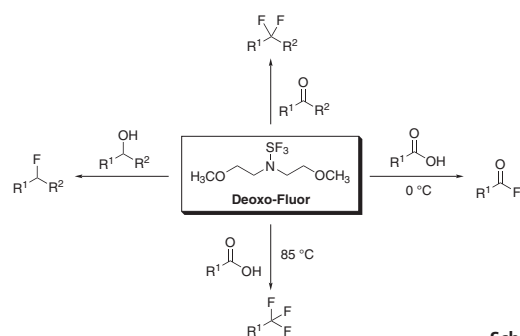


▶ -50% in toluene (NMR)

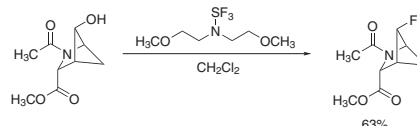
94324-10ML-F	10 mL	¥11,600
94324-50ML-F	50 mL	¥47,700

▶ 50% in tetrahydrofuran

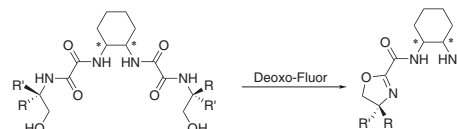
94327-10ML-F	10 mL	¥11,200
94327-50ML-F	50 mL	¥45,800



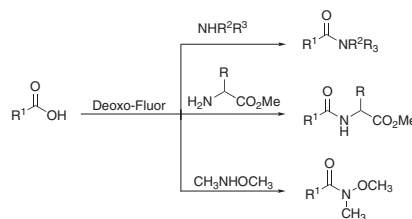
Scheme 1



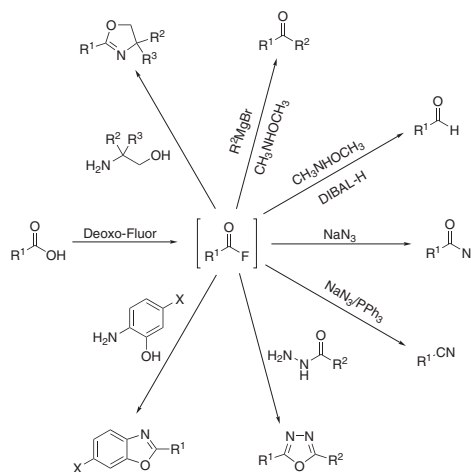
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5

バルク供給/スケールアップのご相談は…

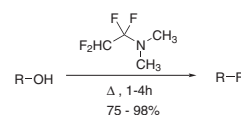
ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

1,1,2,2-Tetrafluoroethyl-*N,N*-dimethylamine (TFEDMA)

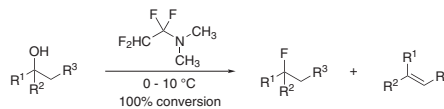
1,1,2,2-テトラフルオロエチル-*N,N*-ジメチルアミン (TFEDMA) は、アルコールや活性化されたカルボニル化合物のフッ素化反応に適した温和で選択的な新しい求核的フッ素化剤です¹⁾。類似の Yarovenko-Raksha 試薬(2-クロロ-1,1,2-トリフルオロエチル-*N,N*-ジエチルアミン)とは異なり、この試薬は室温で安定であることに加え、ポリエチレン製、テフロン®製または金属製の容器に長期間保存できます。

TFEDMA と一級アルコールとの反応では、対応するアルキルフルオリドが高いまたは非常に高い収率で得られます (Scheme 1)。二級アルコールや三級アルコールは TFEDMA に対してさらに高い反応性を示しますが、フルオリドのほか、脱離を起こした生成物を生じることがあります (Scheme 2)。また、アルデヒドやケトン は TFEDMA と反応して *gem*-ジフルオリドを生じるほか、カルボン酸やスルホン酸は TFEDMA と反応して対応するアシルフルオリドやスルホニルフルオリドを生じます。フッ素化反応で生じる TFEDMA のアミド副生成物は水溶性であり、通常は反応混合物を水で洗浄することによって取り除くことができるため、反応の後処理が簡単です。

Reference: (1) Petrov, V. A. et al. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 109, 25.



Scheme 1



Scheme 2

1,1,2,2-Tetrafluoro-*N,N*-dimethylethylamine, 97%

1,1,2,2-Tetrafluoro-*N,N*-dimethylethanamine;
TFEDMA; *N,N*-Dimethyl-1,1,2,2-tetrafluoroethylamine
[1550-50-1]



C₄H₇F₄N
FW 145.10

693332-5G	5 g	¥13,000
693332-25G	25 g	¥45,000

Discovery^{CPR} で実験操作の生産性を向上させましょう！

創薬化学・有機合成用試薬管理の新しいスタンダード

柔軟性 | 効率性 | 利便性

- 広範囲・多様な試薬のコレクションです
- 他社製品も含め、ご希望の試薬のセット化が可能です
- 注文単位は μmol から g までご希望の容量を指定できます (1mg ~ 25g まで対応可能)
- 廃棄物を低減し、過剰在庫や在庫管理の必要がありません
- ご希望のバイアルタイプ、ラベル/バーコード添付、包装形態が選べます
- 20 本以上からお見積り致します
- 製品番号、MFCD 番号、CAS 番号、または構造式 (SD ファイル) のいずれかをご用意ください



Discovery^{CPR}

Custom Packaged Reagents from Sigma-Aldrich puts high throughput back into your chemistry!

When projects demand custom arrays of reagents, **Discovery^{CPR}** can meet the challenge.

見積りのご依頼やお問い合わせは、弊社テクニカルサポートまで：

sialjpts@sial.com

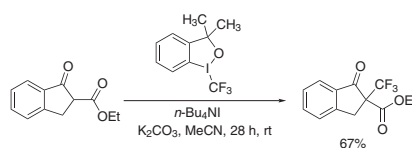
3,3-Dimethyl-1-(trifluoromethyl)-1,2-benziodoxole (Togni Reagent)

通常、トリフルオロメチル基を直接導入するには厳しい反応条件が必要であり、分子中に反応性の高い官能基がある場合には適合しないことが少なくありません。Ruppert-Prakash 試薬 (Me_3SiCF_3) は適用範囲の広い試薬であり、そのため、求核的トリフルオロメチル化反応が最も一般的な手法になっています。これに比べて、求電子的な C- または S- トリフルオロメチル化反応試薬は開発が大きく遅れていましたが、最近、Antonio Togni らが、求核的な Ruppert-Prakash 試薬を見事に補う試薬として、超原子価ヨウ素を用いた新しい求電子剤 3,3-ジメチル-1-(トリフルオロメチル)-1,2-ベンゾイオドキソールを報告しました¹。

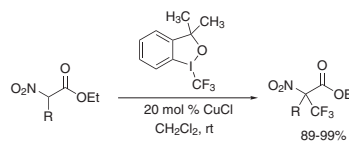
Togni 試薬は取り扱いが容易で、短時間であれば湿った空気に曝露しても明らかな変質を起こしません。β-ケトエステルは、相間移動触媒反応条件下で Togni 試薬と反応して α 位がトリフルオロメチル化された誘導体を生じることが見出されています (Scheme 1)。さらに興味深いのは α-ニトロエステルのトリフルオロメチル化反応であり、α-トリフルオロメチル-α-アミノ酸の前駆体が得られます (Scheme 2)。

芳香族または脂肪族チオールは、Togni 試薬存在下で選択的な S-トリフルオロメチル化反応を起こし、対応するジスルフィドを生じません (Scheme 3)。この反応はさまざまな官能基に対する許容性がきわめて高く、大きな溶媒依存性を示さないため、複雑な分子の合成の後半において Togni 試薬を用いることができます。

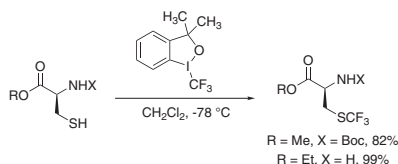
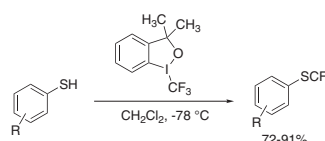
References: (1)(a) Eisenberger, P. et al. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 2579. (b) KIELTSCH, I. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 754.



Scheme 1



Scheme 2

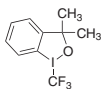


Scheme 3

3,3-Dimethyl-1-(trifluoromethyl)-1,2-benziodoxole, 97%

Togni Reagent; 1,3-Dihydro-3,3-dimethyl-1-(trifluoromethyl)-1,2-benziodoxole
[887144-97-0]

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{IO}$
FW 330.09



696641-250MG	250 mg	¥14,300
696641-1G	1 g	¥39,800

Got ChemNews?

新製品、カタログ発行、キャンペーンなどの
最新情報をメールで配信!

下記 Web サイトからお申し込みください。

www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/acta/registration/



sigma-aldrich.com

SIGMA-ALDRICH®

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:safcjp@sial.com

Trimethyl(trifluoromethyl)silane (Ruppert-Prakash Reagent)

求核的トリフルオロメチル化反応に最も幅広く用いられている試薬のひとつとして、トリメチル(トリフルオロメチル)シラン、 TMSCF_3 が挙げられます。この試薬は、1984年にこれを発表したRuppert¹と反応の普及に大きく貢献したPrakash²にちなんで一般にRuppert-Prakash試薬と呼ばれています。 TMSCF_3 は適用範囲が広いので、さまざまな薬物の合成によく利用されています。

たとえば、トリフルオロメチルケトン基を有するグルタミン酸またはグルタミンを含む一連のトリペプチドおよびテトラペプチドが4種類合成されていますが³、 β -アミノアルコールシントンは5段階で合成されており、その鍵段階では TMSCF_3 によってトリフルオロメチル化されたシリルエーテルが単一のジアステレオマーとして合成されています(Scheme 1)。この報告に示されているペプチドのうち2種類は、重症急性呼吸器症候群コロナウイルスのプロテアーゼ(SARS-CoV 3CL^{pro})に阻害活性を示すことが明らかになっています。

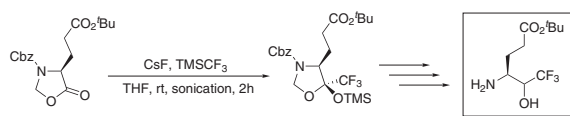
このほかの例では、経口でのバイオアベイラビリティと筋に対するタンパク質同化作用がきわめて高い非ステロイド性選択的アンドロゲン受容体モジュレーター⁴の合成に TMSCF_3 が用いられています(Scheme 2)⁴。この化合物は、閉経後骨粗鬆症ラットモデルの骨強度も増加させています。同じく、Hudsonらは TMSCF_3 を用いて、骨髄腫の治療効果があるデキサメタゾンと同等の細胞増殖阻害活性を示す選択的グルココルチコイド受容体モジュレーターを合成しています(Scheme 3)⁵。

通常、トリフルオロメチル化反応を行うにはフッ化物源(TBAF、CsFなど)を添加する必要があります。しかし、Prakashの最近の報告では、フッ化物イオン開始剤や無水条件を必要としない一連の新たな触媒によるカルボニル化合物のトリフルオロメチル化反応が詳細に述べられています(Scheme 4)⁶。

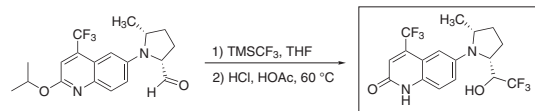
Prakashは別の報告で、窒素上に活性化基をもたないイミンに TMSCF_3 を作用させると対応するトリフルオロメチル化アミンが得られることを示しています。反応条件をわずかに変えて、HFの脱離反応ののちに還元反応を行うと、ジフルオロメチル化アミンが得られます(Scheme 5)⁷。

Ruppert-Prakash試薬は幅広く利用されているにもかかわらず、立体選択的なトリフルオロメチル化反応を行うことが未だに困難です。しかし、いくつかの大きな進展もあります。Dieter Endersは、 α -アルキル化ジオキサソンのジアステレオ選択的なトリフルオロメチル化反応を行って、きわめて高い収率に加え、高いジアステレオマーおよびエナンチオマー過剰率が得られたことを報告しています⁸。このアセトニド基は容易に除去でき、2-トリフルオロメチル-1,2,3-トリオールが生じます(Scheme 6)。

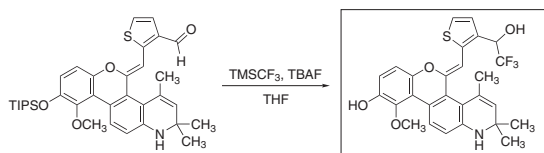
最近、柴田、融らは、シンコナアルカロイドの臭化アンモニウム塩**1**とテトラメチルアンモニウムフルオリド(TMAF)とを組み合わせることにより、簡単な手順で実施できるエナンチオ選択的なトリフルオロメチル化法を報告しています⁹。この反応では、中程度から非常に高い化学収率と最大93% eeの不斉収率が得られています(Scheme 7)。



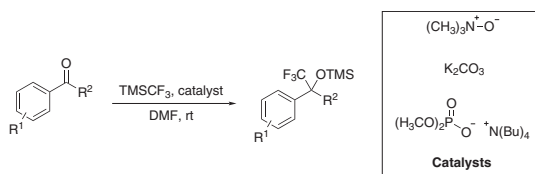
Scheme 1



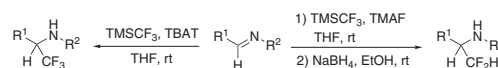
Scheme 2



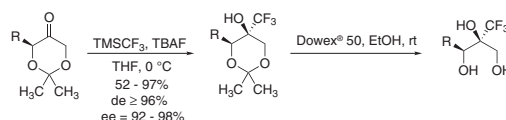
Scheme 3



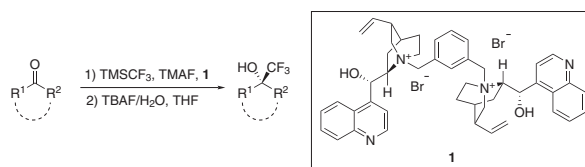
Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6



Scheme 7

References: (1) Ruppert, I. et al. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 24, 2195. (2)(a) Prakash, G. K. S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 393. (b) Prakash, G. K. S.; Mandal, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6538. (3) Syndes, M. O. et al. *Tetrahedron* **2006**, 62, 8601. (4) Martinborough, E. et al. *J. Med. Chem.* **2007**, 50, 5049. (5) Hudson, A. R. et al. *J. Med. Chem.* **2007**, 50, 4699. (6) Prakash, G. K. S. et al. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6806. (7) Prakash, G. K. S. et al. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3589. (8) Enders, D.; Herriger, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1085. (9)(a) Mizuta, S. et al. *Org. Lett.* **2007**, 9, 3707. (b) Mizuta, S. et al. *Tetrahedron* **2007**, 63, 8521.

Trimethyl(trifluoromethyl)silane, 99%

Ruppert's Reagent; TFMTMS; (Trifluoromethyl)trimethylsilane
[81290-20-2]
 $C_4H_9F_3Si$
FW 142.19



488712-5ML	5 mL	¥22,200
488712-25ML	25 mL	¥68,900

Trimethyl(trifluoromethyl)silane, ≥98.0% (GC)

Ruppert's Reagent; TFMTMS; (Trifluoromethyl)trimethylsilane
[81290-20-2]
 $C_4H_9F_3Si$
FW 142.19



91873-1ML	1 mL	¥8,500
91873-5ML	5 mL	¥30,800
91873-25ML	25 mL	¥94,800

Trimethyl(trifluoromethyl)silane solution

(Trifluoromethyl)trimethylsilane
[81290-20-2]
 $C_4H_9F_3Si$
FW 142.19

**▶ ~2.0 M in tetrahydrofuran**

91862-10ML	10 mL	¥6,300
91862-50ML	50 mL	¥22,900

Triethyl(trifluoromethyl)silane

(Trifluoromethyl)triethylsilane; Triethylsilyl trifluoromethane
[120120-26-5]
 $C_7H_{15}F_3Si$
FW 184.27

**▶ ≥98.0% (GC)**

90570-5ML	5 mL	¥39,200
-----------	------	---------

▶ 98%

419982-1G	1 g	¥12,200
-----------	-----	---------

Cesium fluoride

[13400-13-0]
CsF
FW 151.90

▶ 99.9% trace metals basis

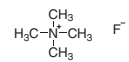
289345-5G	5 g	¥4,900
289345-25G	25 g	¥10,800
289345-100G	100 g	¥24,100

▶ 99%

198323-25G	25 g	¥8,300
198323-100G	100 g	¥18,800

Tetramethylammonium fluoride, 97%

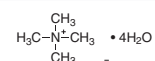
[373-68-2]
 $C_4H_{12}FN$
FW 93.14



459135-1G	1 g	¥10,200
459135-5G	5 g	¥33,900

Tetramethylammonium fluoride tetrahydrate, 98%

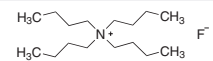
[17787-40-5]
 $C_4H_{12}FN \cdot 4H_2O$
FW 165.20



107212-5G	5 g	¥5,700
107212-25G	25 g	¥18,100

Tetrabutylammonium fluoride solution

TBAF solution
[429-41-4]
 $C_{16}H_{36}FN$
FW 261.46

**▶ 1.0 M in tetrahydrofuran**

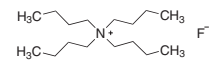
216143-5ML	5 mL	¥2,300
216143-100ML	100 mL	¥9,200
216143-500ML	500 mL	¥17,900
216143-2L	2 L	¥56,100

▶ 75 wt. % in H₂O

361399-25G	25 g	¥5,600
361399-100G	100 g	¥17,800
361399-500G	500 g	¥58,100

Tetrabutylammonium fluoride on silica gel

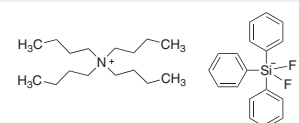
[429-41-4]
 $C_{16}H_{36}FN$
FW 261.46



358673-5G	5 g	¥6,500
358673-25G	25 g	¥20,200

Tetrabutylammonium difluorotriphenylsilicate, 97%

TBAT
[163931-61-1]
 $C_{34}H_{51}F_2NSi$
FW 539.86



441457-5G	5 g	¥9,600
441457-25G	25 g	¥32,100

Presenting...

Sigma-Aldrich's ChemBlogs
An industry-first for open scientific discussion.



Visit chemblogs.com

sigma-aldrich.com **SIGMA-ALDRICH**

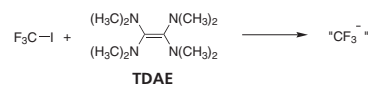
Tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE)

2001年、フロリダ大学の William Dolbier, Jr. は、強力な二電子還元剤であるテトラキス(ジメチルアミノ)エチレン (TDAE) の存在下で CF_3I を用いてトリフルオロメチルアニオンを生じさせることにより、求核的にトリフルオロメチル化を行う手法を報告しています (Scheme 1)¹。

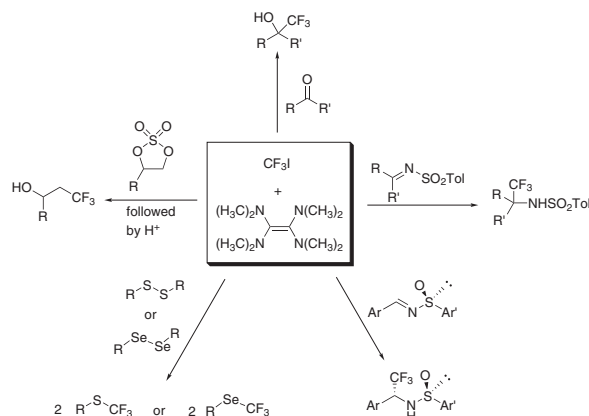
その後数年間にわたって Dolbier のグループはこの系を用いた多数の反応を開発しており、アルデヒドやケトン^{1a}、環状硫酸エステル²、ジスルフィドやジセレニド³、イミン^{1b} に対するトリフルオロメチル化反応が報告されました (Scheme 2)。多くの場合、TDAE/ CF_3I 法は他の求核的トリフルオロメチル化剤に対して相補的な結果を与えています。最近、Dolbier はこの系をパーフルオロアルキル化反応にも適用しており⁴、 CF_3I を用いた場合と同等の結果を得ることに成功しています。ただし、パーフルオロブチル系を用いると収率が大きく低下する傾向にあります。

TDAE は金属亜鉛に匹敵する還元力を有しており、有機合成では還元剤としても利用されてきました。最近、Vanelle らはこの還元性を利用して、アルデヒドと 2-(ジプロモメチル)キノキサリンからエポキシドを得ているほか (Scheme 3)⁵、アルデヒドと 2-(トリクロロメチル)置換アザヘテロ環化合物から α -クロロケトンを得ています (Scheme 4)⁶。関西大学の西山らのグループも TDAE を用いて 1,2-ビス(プロモメチル)アレーンとオレフィンから 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンを得ているほか⁷、 α -プロモケトンや α -プロモエステルの還元力カップリングを行って 1,4-ジケトンや 1,4-ジエステルを得ています (Scheme 5)⁸。

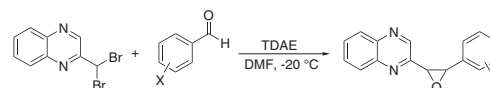
References: (1)(a) Ait-Mohand, S. et al. *Org. Lett.* **2001**, 3, 4271. (b) Xu, W.; Dolbier, W. R., Jr. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4741. (2) Takechi, N. et al. *Org. Lett.* **2002**, 4, 4671. (3) Pooput, C. et al. *Org. Lett.* **2004**, 6, 301. (4) Pooput, C. et al. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3564. (5) Montana, M. et al. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8373. (6) Montana, M. et al. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 6573. (7) Nishiyama, Y. et al. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 867. (8) Nishiyama, Y.; Kobayashi, A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5565.



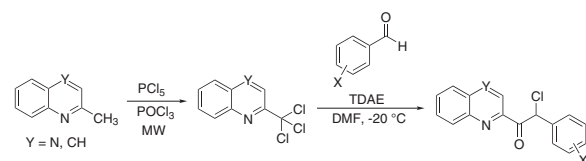
Scheme 1



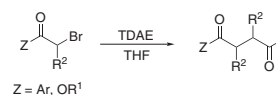
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5

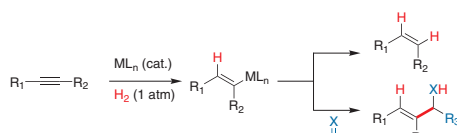
Discover Sigma-Aldrich's Newest Cheminar™

Formation of C–C Bonds via Catalytic Hydrogenation

- Featuring the latest innovative chemical synthesis technologies and products
- Access directly via your desktop
- Convenient navigation

Contents:

- Carbocyclization
- Coupling of alkynes and alkenes
- Synthesis of amino acids
- Reductive hydroacylation



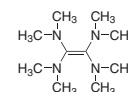
To view Sigma-Aldrich's Web-based chemistry seminar series, please visit sigma-aldrich.com/cheminars

sigma-aldrich.com

SIGMA-ALDRICH®

Tetrakis(dimethylamino)ethylene

Octamethylethylenetetramine; TDAE
[996-70-3]
 $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$
FW 200.32



674613-1G	1 g	¥5,400
674613-10G	10 g	¥38,200
674613-50G	50 g	

Trifluoriodomethane, 99%

Iodotrifluoromethane; Perfluoromethyl iodide; CF_3I
Trifluoromethyl iodide
[2314-97-8]
 CF_3I
FW 195.91

171441-25G	25 g	¥21,800
171441-100G	100 g	¥60,400

Other Reagents for Fluorination and Trifluoromethylation

Potassium fluoride

[7789-23-3] KF
FK
FW 58.10


▶ ≥99.0%

402931-5G	5 g	¥1,400
402931-100G	100 g	¥3,200
402931-500G	500 g	¥6,900
402931-12KG	12 kg	¥235,900

▶ 99%

307599-50G	50 g	¥3,600
307599-250G	250 g	¥6,000
307599-1KG	1 kg	¥10,800

Hydrogen fluoride pyridine

HF-Pyridine; Pyridine hydrofluoride
[62778-11-4]  · (HF)_x
C₅H₅N · (HF)_x


184225-25G	25 g	¥6,100
184225-100G	100 g	¥14,800

1-Fluoropyridinium tetrafluoroborate, 97%

[107264-09-5]  BF₄⁻
C₅H₅BF₅N
FW 184.90

377260-1G	1 g	¥8,800
377260-5G	5 g	¥34,600

1-Fluoropyridinium triflate, 99%

1-Fluoropyridinium trifluoromethanesulfonate
[107263-95-6]  O₃S(=O)₂CF₃
C₅H₅F₄NO₃S
FW 247.17

323659-1G	1 g	¥13,500
323659-5G	5 g	¥45,500

(Dimethylamino)sulfur trifluoride

Methyl DAST 
[3880-03-3] SF_3
C₂H₆F₃NS
FW 133.14

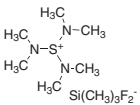
248215-5G	5 g	¥18,300
248215-25G	25 g	¥56,900

(Diethylamino)sulfur trifluoride

DAST 
[38078-09-0] SF_3
C₄H₁₀F₃NS
FW 161.19

235253-1G	1 g	¥4,600
235253-5G	5 g	¥13,000
235253-25G	25 g	¥39,400
235253-125G	125 g	¥143,100
235253-250G	250 g	¥234,800

Tris(dimethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate

TASF; Tris(dimethylamino)sulfur trimethylsilyl difluoride; TASF
[59218-87-0] 
C₉H₂₇F₂N₃Si
FW 275.48

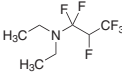
250600-250MG	250 mg	¥4,400
250600-1G	1 g	¥11,400
250600-5G	5 g	¥41,000

Morpholinosulfur trifluoride

Morpho-DAST; Morph-DAST
[51010-74-3] 
C₄H₈F₃NOS
FW 175.17

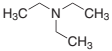
338915-1G	1 g	¥8,100
338915-5G	5 g	¥25,800

Ishikawa's Reagent

N,N-Diethyl-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropylamine
[309-88-6] 
C₇H₁₁F₆N
FW 223.16

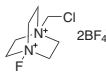
564990-25G	25 g	¥16,500
------------	------	---------

Triethylamine trihydrofluoride, 98%

Hydrogen fluoride triethylamine
[73602-61-6]  · 3HF
C₆H₁₅N · 3HF
FW 161.21

344648-5G	5 g	¥2,900
344648-25G	25 g	¥9,900
344648-100G	100 g	¥26,700

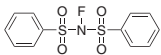
Selectfluor® fluorinating reagent

1-Chloromethyl-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane bis(tetrafluoroborate); *N*-Chloromethyl-*N'*-fluoro triethylenediammonium bis(tetrafluoroborate); F-TEDA 
[140681-55-6] 2BF_4^-
C₇H₁₄B₂ClF₉N₂
FW 354.26

▶ >95% in F+ active

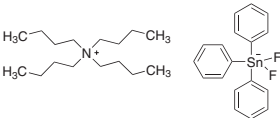
439479-5G	5 g	¥4,200
439479-25G	25 g	¥14,100
439479-100G	100 g	¥48,800

N-Fluorobenzenesulfonimide, 97%

NFSI; *N*-Fluorodibenzene sulfonimide;
N-Fluorodi(benzenesulfonyl)amine 
[133745-75-2]
C₁₂H₁₀FNO₄S₂
FW 315.34

392715-1G	1 g	¥3,100
392715-5G	5 g	¥10,900

Tetrabutylammonium difluorotriphenylstannate, 97%

[139353-88-1] 
C₃₄H₅₁F₂NSn
FW 630.48

418625-250MG	250 mg	¥3,900
418625-1G	1 g	¥8,400

5-(Trifluoromethyl)dibenzothiophenium tetrafluoroborate, 97%

[131880-16-5] 
C₁₃H₈BF₇S
FW 340.07

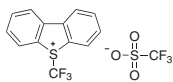
483869-1G	1 g	¥14,000
-----------	-----	---------

5-(Trifluoromethyl)dbenzothiophenium trifluoromethanesulfonate, 97%

[129946-88-9]

 $C_{14}H_8F_6O_3S_2$

FW 402.33



483877-1G

1 g

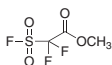
¥15,500

Methyl 2,2-difluoro-2-(fluorosulfonyl)acetate, 97%

[680-15-9]

 $C_3H_3F_3O_4S$

FW 192.11



390755-1G

1 g

¥6,500

390755-5G

5 g

¥23,700

Fluorinated Building Blocks**1,1,2,2-Tetrafluoroethanesulfonic acid, 97%**

TFESA

[464-14-2]

 $C_2H_2F_4O_3S$

FW 182.09



693294-5G

5 g

¥6,600

693294-25G

25 g

¥22,000

2-Fluoropropionic acid, 97%

[6087-13-4]

 $C_3H_5FO_2$

FW 92.07



694371-250MG

250 mg

¥14,900

4,5,6-Trifluoropyrimidine, 96%

[17573-78-3]

 $C_4HF_3N_2$

FW 134.06



684643-250MG

250 mg

¥18,600

3-Fluoro-4-iodopyridine, 97%

4-Iodo-3-fluoropyridine

[22282-75-3]

 C_5H_3FIN

FW 222.99



685216-1G

1 g

¥22,000

685216-5G

5 g

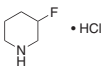
¥79,600

3-Fluoropiperidine hydrochloride, 97%

[116574-75-5]

 $C_5H_{10}FN \cdot HCl$

FW 139.60



680168-250MG

250 mg

¥17,500

680168-1G

1 g

¥50,500

1-Bromo-4-fluoro-2-iodobenzene, 97%

2-Iodo-4-fluorobromobenzene

[202865-72-3]

 C_6H_3BrFI

FW 300.89



686786-1G

1 g

¥7,800

686786-10G

10 g

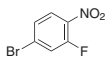
¥46,200

4-Bromo-2-fluoro-1-nitrobenzene, 95%

[321-23-3]

 $C_6H_3BrFNO_2$

FW 220.00



680931-500MG

500 mg

¥4,800

680931-5G

5 g

¥33,200

2,4-Difluoresorcinol, 95%

2,4-Difluorobenzene-1,3-diol;

2,4-Difluoro-1,3-dihydroxy benzene

[195136-71-1]

 $C_6H_4F_2O_2$

FW 146.09



687421-500MG

500 mg

¥17,900

2-Amino-4-fluorophenol, 96%

5-Fluoro-2-hydroxyaniline

[399-97-3]

 C_6H_6FNO

FW 127.12



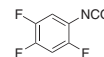
683302-1G

1 g

¥7,000

2,4,5-Trifluorophenyl isocyanate, 97% $C_7H_2F_3NO$

FW 173.09



682551-1G

1 g

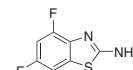
¥9,000

2-Amino-4,6-difluorobenzothiazole, 97%

[119256-40-5]

 $C_7H_4F_2N_2S$

FW 186.18



683337-1G

1 g

¥3,800

683337-5G

5 g

¥12,300

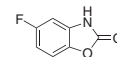
5-Fluoro-2(3H)-benzoxazolone, 96%

5-Fluorobenzo[d]oxazol-2(3H)-one

[13451-79-1]

 $C_7H_4FNO_2$

FW 153.11



683264-1G

1 g

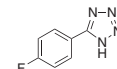
¥11,700

5-(4-Fluorophenyl)-1H-tetrazole, 95%

[50907-21-6]

 $C_7H_5FN_4$

FW 164.14



681091-1G

1 g

¥8,800

681091-5G

5 g

¥30,700

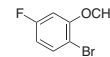
2-Bromo-5-fluoroanisole, 99%

1-Bromo-4-fluoro-2-methoxybenzene

[450-88-4]

 C_7H_6BrFO

FW 205.02



682543-5G

5 g

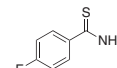
¥14,000

4-Fluorothiobenzamide, 97%

[22179-72-2]

 C_7H_6FNS

FW 155.19



684775-1G

1 g

¥5,100

5-Fluoro-2-methoxyaniline, 97%

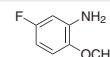
2-Amino-4-fluoroanisole; 5-Fluoro-o-anisidine;

5-Fluoro-2-methoxybenzenamine

[1978-39-8]

 C_7H_8FNO

FW 141.14



683310-1G

1 g

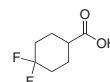
¥9,400

4,4-Difluorocyclohexanecarboxylic acid, 97%

[122665-97-8]

 $C_7H_{10}F_2O_2$

FW 164.15



684651-250MG

250 mg

¥18,600

2,2-Difluorocyclopropanecarboxylic acid, 97%

[107873-03-0]
C₄H₄F₂O₂
FW 122.07



684678-250MG 250 mg ¥19,100

1-Trifluoroacetyl piperidine, 97%

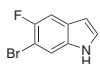
[340-07-8]
C₇H₁₀F₃NO
FW 181.16



683035-5G 5 g ¥10,100
683035-25G 25 g ¥33,400

6-Bromo-5-fluoroindole, 97%

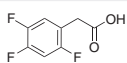
[259860-08-7]
C₈H₆BrFN
FW 214.03



691526-250MG 250 mg ¥27,000
691526-1G 1 g ¥75,000

2,4,5-Trifluorophenylacetic acid, 97%

[209995-38-0]
C₈H₅F₃O₂
FW 190.12



684155-1G 1 g ¥10,500
684155-5G 5 g ¥35,500

2-Fluoro-6-methylbenzonitrile, 97%

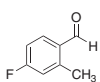
[198633-76-0]
C₈H₆FN
FW 135.14



686689-1G 1 g ¥15,000

4-Fluoro-2-methylbenzaldehyde, 97%

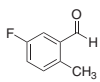
[63082-45-1]
C₈H₇FO
FW 138.14



684953-5G 5 g ¥12,600

5-Fluoro-2-methylbenzaldehyde, 96%

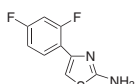
[22062-53-9]
C₈H₇FO
FW 138.14



685003-1G 1 g ¥7,300

2-Amino-4-(2,4-difluorophenyl)thiazole, 97%

C₉H₆F₂N₂S
FW 212.22



683280-1G 1 g ¥12,600

5,7-Difluoro-1-indanone, 97%

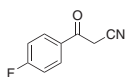
5,7-Difluoro-2,3-dihydroinden-1-one
[84315-25-3]
C₉H₆F₂O
FW 168.14



692093-1G 1 g ¥7,500

4-Fluorobenzoylacetone nitrile, 97%

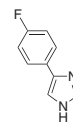
4-Fluorophenacyl cyanide;
4-Fluoro-*μ*-oxobenzenepropanenitrile;
3-Oxo-3-(4-fluorophenyl)propionitrile
[4640-67-9]
C₉H₆FNO
FW 163.15



681822-1G 1 g ¥5,800
681822-5G 5 g ¥20,100

4-(4-Fluorophenyl)-1H-imidazole, 97%

5-(4-Fluorophenyl)-3H-imidazole
[65020-70-4]
C₉H₇FN₂
FW 162.16



687065-5G 5 g ¥11,900

4-Fluoro-1-indanone, 97%

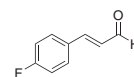
4-Fluoro-2,3-dihydro-1-indenone
[699-99-0]
C₉H₇FO
FW 150.15



681636-1G 1 g ¥12,700
681636-5G 5 g ¥52,900

trans-4-Fluorocinnamaldehyde, 97%

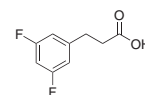
(*E*)-3-(4-Fluorophenyl)-2-propenal
[51791-26-5]
C₉H₇FO
FW 150.15



683027-500MG 500 mg ¥19,200

3-(3,5-Difluorophenyl)propionic acid, 97%

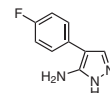
3-(3,5-Difluorophenyl)propanoic acid;
3,5-Difluorohydrocinnamic acid
[84315-24-2]
C₉H₈F₂O₂
FW 186.16



692115-5G 5 g ¥13,000

5-Amino-4-(4-fluorophenyl)-1H-pyrazole, 97%

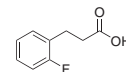
4-(4-Fluorophenyl)-1H-pyrazol-5-amine
[5848-05-5]
C₉H₈FN₃
FW 177.18



681083-1G 1 g ¥9,500

3-(2-Fluorophenyl)propionic acid, 97%

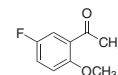
[1643-26-1]
C₉H₉FO₂
FW 168.16



681156-1G 1 g ¥6,500
681156-5G 5 g ¥23,200

5'-Fluoro-2'-methoxyacetophenone, 97%

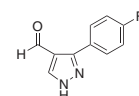
1-(5-Fluoro-2-methoxyphenyl)ethanone
[445-82-9]
C₉H₉FO₂
FW 168.16



683299-1G 1 g ¥7,300

3-(4-Fluorophenyl)-1H-pyrazole-4-carboxaldehyde, 97%

[306936-57-2]
C₁₀H₇FN₂O
FW 190.17



683272-1G 1 g ¥13,800

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:safcjp@sial.com

Chemistry サイトの Web カタログ Chem Product Central をクリック!

4万点の有機化学用試薬を用途・構造別に分類

製品名、キーワード、CAS 番号、MDL 番号、分子式その他の検索も、もちろん可能!

各製品番号ごとに、MSDS、ロット試験成績表、NMR/IR スペクトル、在庫状況、価格を公開しています。

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。

在庫状況と価格をご覧になるには、Your Profile メニューから、1) Web language=Japanese 2) MSDS language=English 3) Country=Japan の3つを選択して Submit してください。(次回よりこの設定が保存されます)

本カタログに掲載の製品及び情報は2008年8月1日現在の内容であり、取扱いの品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございますので、予めご了承ください。なお、掲載価格には消費税は含まれておりません。製品のご注文に際し価格、在庫は弊社カスタマーサービスにお問い合わせください。弊社の試薬は試験研究用のみと目的として販売されています。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

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

E-mail: sialjpcs@sial.com

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

お問い合わせは下記代理店へ

