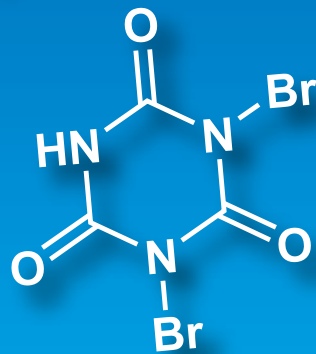
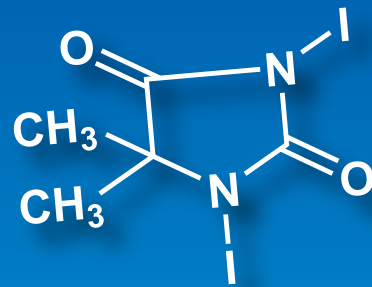
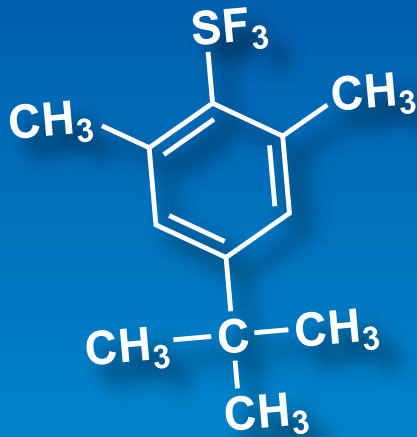


ハロゲン化剤

Halogenation Reagents



フッ素化剤

塩素化剤

臭素化剤

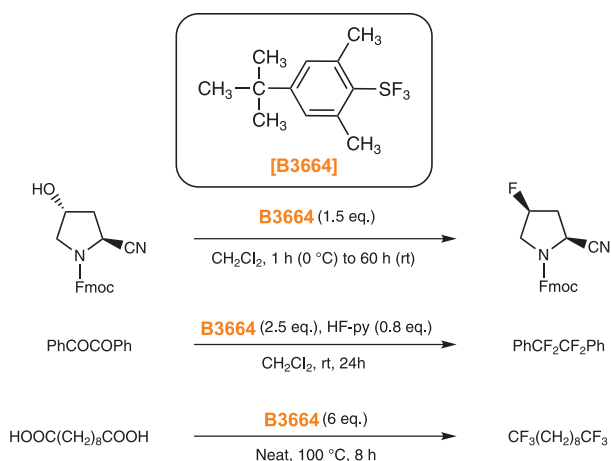
ヨウ素化剤

ハロゲン化剤

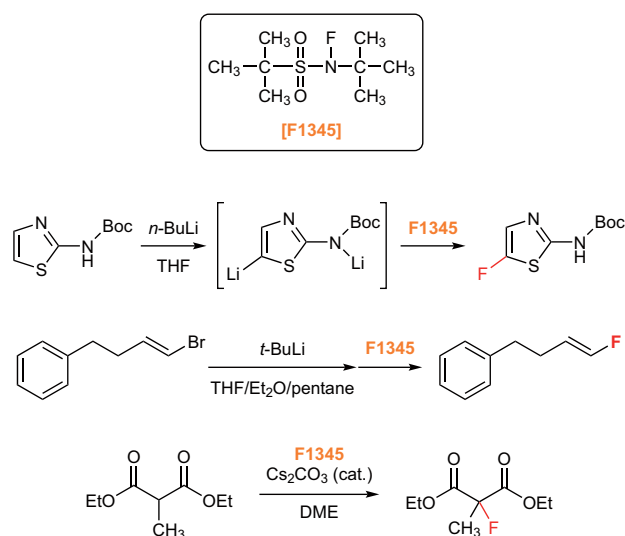
ハロゲン化反応は有機化学の基本的な変換反応であり、有機ハロゲン化合物は有機合成において極めて汎用的かつ重要なビルディングブロックとなります。

近年、パラジウム触媒を用いた鈴木-宮浦反応や溝呂木-Heck反応に代表されるように、有機金属を用いたカップリング反応の開発が盛んに行われています。また医薬・農薬などの生理活性化合物の特定位置にフッ素原子を導入することで、毒性の軽減や薬効の増大が発現することが実証されています。このような背景から原料となるハロゲン化合物の需要も高まっており、多種多様なハロゲン化剤が開発されています。

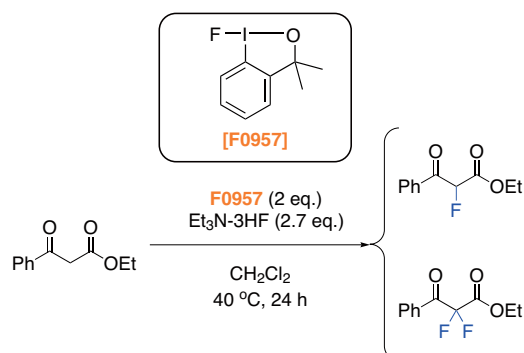
フッ素剤の例として4-*tert*-ブチル-2,6-ジメチルフェニルサルファートリフルオリド(FLUOLEAD™) [B3664]をご紹介します。B3664は梅本らによって開発された求核的フッ素化剤です¹⁾。高い熱安定性を有する結晶で、DASTなどの既存の求核的フッ素化剤よりも安定で、取り扱いが容易です。種々の基質をフッ素化することが可能で、良好な収率で対応するフッ素化合物を与えます¹⁾。



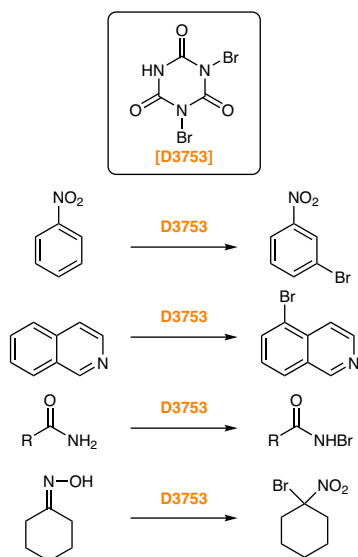
NFBB[F1345]は、嵩高い*tert*-ブチル基によって立体的に保護され、強塩基による分解を抑えるように設計されたフッ素化剤です³⁾。従来のフッ素化剤であるNFSI[F0335]やF-TEDA-BF₄[F0358]は、有機リチウム種によって分解されますが、NFBBはそのような分解を受けません。また、反応系中で発生するスルホンイミドアニオンは脱プロトン化剤として機能するため、活性メチレン化合物のフッ素化に必要な塩基(炭酸セシウム)の使用量は触媒量にまで低減できます。NFBBは取り扱い易く安定な液体で、医薬中間体として知られる化合物の合成も可能です。



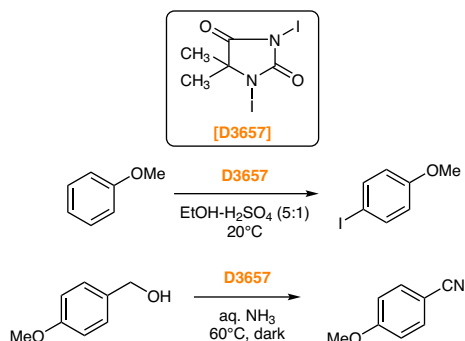
1-フルオロ-3,3-ジメチル-1,2-ベンゾイオードキソール[F0957]は、Stuartらによって開発された超原子価ヨウ素化合物です³⁾。この化合物は空気や水に対して安定で、トリエチルアミン三ふっ化水素酸塩の存在下、β-ケトエステルのα位を求電子的にモノフルオロ化することが報告されています。



ジプロモイソシアヌル酸(DBI) [D3753]は、Gottardiにより最初に報告された温和かつ効果の高い臭素化剤で、臭素化剤としてよく用いられる*N*-ブロモスクシンイミド(NBS)より強い臭素化能を示します^{4a,b,c)}。通常困難とされる不活性な芳香環の臭素化も可能であり、例えばニトロベンゼンから3-ブロモ誘導体への変換では、濃硫酸中でD3753を使用した場合、20°C、5分間で88%の収率で効率よく反応が進行します^{4a)}。なおNBSを用いて反応を行った場合には、50%硫酸中で85°C、3時間でも70%の収率に留まります。この例からもD3753は臭素化反応一般に幅広く使用可能な有用な試薬といえます^{4d,f)}。



1,3-ジヨード-5,5'-ジメチルヒダントイン(DIH) [D3657]は、Oraziにより最初に報告されたヨウ素化剤で、ヨウ素化反応でよく用いられる分子状ヨウ素や、*N*-ヨードスクシンイミド(NIS)を用いた場合よりも高い反応性を示します^{5a)}。硫酸存在下、芳香族化合物との反応では高収率かつ位置選択的にヨウ素化合物を与えます^{5b)}。一方、一級アルコールやアミンをアンモニア水中でD3657と反応させることでニトリルへと変換することが可能です^{5c)}。なお、反応終了後に生じるジメチルヒダントインは水洗により容易に除去可能です。



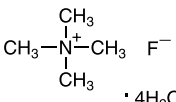
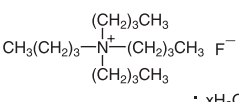
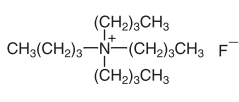
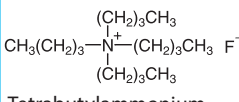
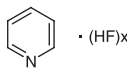
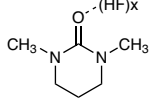
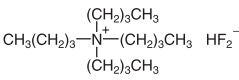
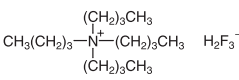
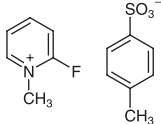
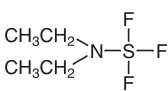
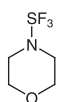
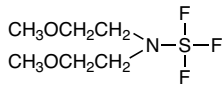
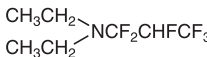
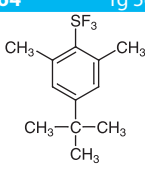
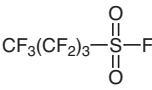
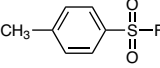
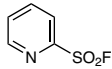
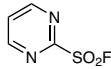
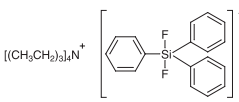
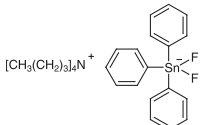
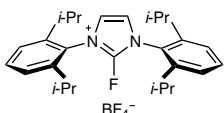
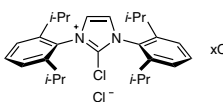
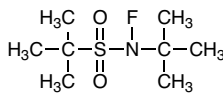
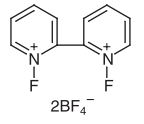
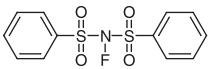
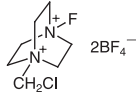
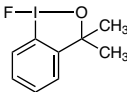
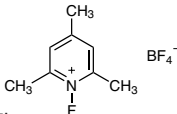
TCIでは数多くのハロゲン化剤を取り揃えております。ぜひ、ご利用ください。

引用文献

- 1) T. Umemoto, R. P. Singh, Y. Xu, N. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18199.
- 2) Y. Yang, G. B. Hammond, T. Umemoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202211688.
- 3) G. C. Geary, E. G. Hope, K. Singh, A. M. Stuart, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9263.
- 4) a) W. Gottardi, *Monatsh. Chem.* **1968**, *99*, 815.
b) W. D. Brown, A. H. Gouliaev, *Synthesis* **2002**, 83.
c) S. C. Virgil, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, ed. by L. A. Paquette, John Wiley & Sons, Chichester, **2001**, pp. 1560-1561.
d) Z. P. Demko, M. Bartsch, K. B. Sharpless, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2221.
e) T. R. Walters, W. W. Zajac Jr., J. M. Woods, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 316.
- 5) a) O. O. Orazi, R. A. Corral, H. E. Bertorello, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1101.
b) V. K. Chaikovskii, V. D. Filimonov, A. A. Funk, V. I. Skorokhodov, V. D. Ogorodnikov, *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1291.
c) S. Iida, H. Togo, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8274.

フッ素化剤

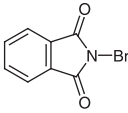
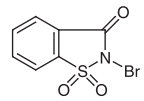
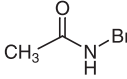
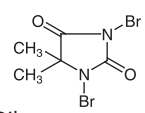
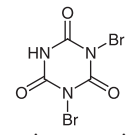
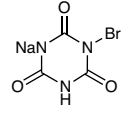
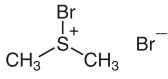
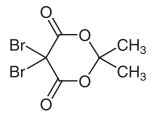
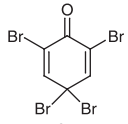
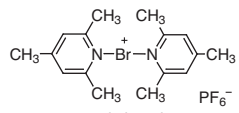
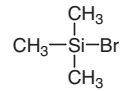
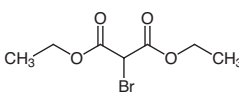
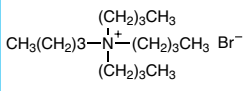

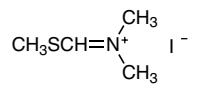
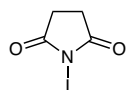
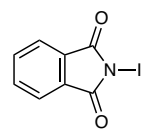
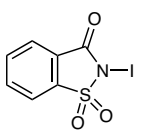
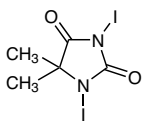
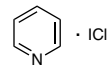
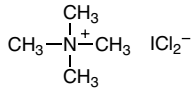
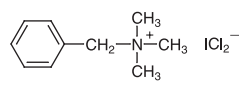
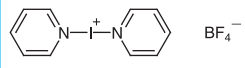
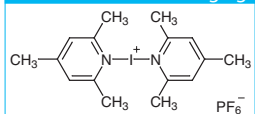
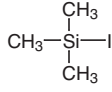
求核的
フッ素化剤

				P1758 300g	P1888 500g
				KF Potassium Fluoride CAS RN: 7789-23-3	KHF ₂ Potassium Hydrogenfluoride CAS RN: 7789-29-9
C2204 25g 100g	T2754 5g 25g	T1037 25g 100g	T1339 25g 100g 500g	T1338 25mL 100mL 500mL	
CsF Cesium Fluoride CAS RN: 13400-13-0	 Tetramethylammonium Fluoride Tetrahydrate CAS RN: 17787-40-5	 Tetrabutylammonium Fluoride Hydrate CAS RN: 22206-57-1	 Tetrabutylammonium Fluoride (70-75% in Water) CAS RN: 429-41-4	 Tetrabutylammonium Fluoride (ca. 1mol/L in Tetrahydrofuran) CAS RN: 429-41-4	
T2022 10g	T2023 10g	P0999 25g 100g	D5272 1g 5g	T2026 10g	
(CH ₃ CH ₂) ₃ N · 3HF Triethylamine Trihydrofluoride CAS RN: 73602-61-6	(CH ₃ CH ₂) ₃ N · 5HF Triethylamine Pentahydrofluoride CAS RN: 94527-74-9	 Pyridinium Poly(hydrogenfluoride) CAS RN: 62778-11-4	 DMPU-HF Reagent (HF 65%) CAS RN: 287966-55-6	(CH ₃ CH ₂) ₄ NF · 3HF Tetraethylammonium Fluoride Trihydrofluoride CAS RN: 42539-97-9	
T2027 10g	T1295 5g 25g	T1635 5g 25g	F0225 5g 25g	D1868 5g 25g 100g	
(CH ₃ CH ₂) ₄ NF · 4HF Tetraethylammonium Fluoride Tetrahydrofluoride CAS RN: 145826-81-9	 Tetrabutylammonium Bifluoride CAS RN: 23868-34-0	 Tetrabutylammonium Dihydrogen Trifluoride CAS RN: 99337-56-1	 2-Fluoro-1-methylpyridinium <i>p</i> -Toluenesulfonate CAS RN: 58086-67-2	 DAST CAS RN: 38078-09-0	
M1573 1g 5g	B6231 5g 25g	H0598 25g 100g	B3664 1g 5g 25g	P1098 25g 250g	
 Morph-DAST CAS RN: 51010-74-3	 BAST (ca. 50% in Tetrahydrofuran) CAS RN: 202289-38-1	 Ishikawa's Reagent CAS RN: 309-88-6	 FLUOLEAD™ CAS RN: 947725-04-4	 Perfluoro-1-butanefluoronyl Fluoride CAS RN: 375-72-4	
M3518 5g 25g	P2398 5g	P2465 1g 5g	T1909 5g 25g	T1592 1g 5g	
 4-Methylbenzenesulfonyl Fluoride CAS RN: 455-16-3	 PyFluor CAS RN: 878376-35-3	 Pyrimidine-2-sulfonyl Fluoride CAS RN: 35762-87-9	 Tetrabutylammonium Difluorotriphenylsilicate CAS RN: 163931-61-1	 Tetrabutylammonium Difluorotriphenylstannate CAS RN: 139353-88-1	
B5480 200mg 1g	P2420 1g 5g			F1345 1g 5g	D3812 1g 5g 25g 100g
 AlkylFluor™ CAS RN: 2043361-32-4	 PhenoFluor™ Mix CAS RN: 1648825-53-9			 NFBB CAS RN: 2845105-20-4	 1,1'-Difluoro-2,2'-bipyridinium Bis(tetrafluoroborate) CAS RN: 178439-26-4
F0335 5g 25g	F0358 5g 25g 100g	F0957 1g			F1306 5g
 N-Fluorobenzenesulfonamide CAS RN: 133745-75-2	 F-TEDA-BF ₄ CAS RN: 140681-55-6	 1-Fluoro-3,3-dimethyl-1,2-benziodoxole CAS RN: 1391728-13-4			 1-Fluoro-2,4,6-trimethylpyridinium Tetrafluoroborate CAS RN: 109705-14-8

求電子的
フッ素化剤

塩素化剤

<p>塩素化剤</p>		<p>P1611 25g 100g 500g</p> <p><chem>PCl3</chem></p> <p>Phosphorus Trichloride CAS RN: 7719-12-2</p>	<p>P1612 25g 500g</p> <p><chem>PCl5</chem></p> <p>Phosphorus Pentachloride CAS RN: 10026-13-8</p>	<p>T2040 500mL</p> <p><chem>ClS(=O)Cl</chem></p> <p>Thionyl Chloride CAS RN: 7719-09-7</p>
		<p>T2048 500mL</p> <p><chem>ClS(=O)Cl</chem></p> <p>Thionyl Chloride (ca. 1mol/L in Dichloromethane) CAS RN: 7719-09-7</p>	<p>M0094 25g 500g</p> <p><chem>CC(=O)S(=O)Cl</chem></p> <p>Methanesulfonyl Chloride CAS RN: 124-63-0</p>	<p>T0611 5g 25g</p> <p><chem>CCl3SO2Cl</chem></p> <p>Trichloromethanesulfonyl Chloride CAS RN: 2547-61-7</p>
<p>O0082 25g 100g 500g</p> <p><chem>ClC(=O)C(=O)Cl</chem></p> <p>Oxalyl Chloride CAS RN: 79-37-8</p>	<p>C0460 25g 500g</p> <p><chem>ClC1=NC(=NC(=N1)Cl)Cl</chem></p> <p>Cyanuric Chloride CAS RN: 108-77-0</p>	<p>C0291 25g 100g 500g</p> <p><chem>ClC1CC(=O)N1C(=O)C</chem></p> <p>N-Chlorosuccinimide (= NCS) CAS RN: 128-09-6</p>	<p>C0802 25g 500g</p> <p><chem>ClN1C(=O)c2ccccc12C(=O)c3ccccc3</chem></p> <p>N-Chlorophthalimide CAS RN: 3481-09-2</p>	<p>D1783 25g 100g 500g</p> <p><chem>ClC1C(C)N(C)C(=O)N1C(=O)C</chem></p> <p>1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin CAS RN: 118-52-5</p>
<p>D1003 25g 500g</p> <p><chem>ClC1C(=O)N(C(=O)N1)C(=O)N1C(=O)N1</chem></p> <p>Sodium Dichloroisocyanurate CAS RN: 2893-78-9</p>	<p>T0620 25g 500g</p> <p><chem>ClC1C(=O)N(C(=O)N1)C(=O)N1Cl</chem></p> <p>Trichloroisocyanuric Acid CAS RN: 87-90-1</p>	<p>C1674 5g 25g</p> <p><chem>ClC1C(=O)N(C(=O)S1(=O)=O)c2ccccc12</chem></p> <p>N-Chlorosaccharin CAS RN: 14070-51-0</p>	<p>C0075 25g 100g</p> <p><chem>ClN(S(=O)(=O)c1ccccc1)[Na+].O</chem></p> <p>Chloramine B Hydrate CAS RN: 304655-80-9</p>	<p>C0076 25g 500g</p> <p><chem>ClN(S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)[Na+].O</chem></p> <p>Chloramine T Trihydrate CAS RN: 7080-50-4</p>
<p>D0317 5g 25g</p> <p><chem>ClN(S(=O)(=O)c1ccccc1)Cl</chem></p> <p>Dichloramine B CAS RN: 473-29-0</p>	<p>D0318 25g 500g</p> <p><chem>ClN(S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)Cl</chem></p> <p>Dichloramine T CAS RN: 473-34-7</p>	<p>B1543 5g</p> <p><chem>Cl[N+](C)(C)C1=CC=CC=C1.[Cl-]</chem></p> <p>Benzyltrimethylammonium Tetrachloroiodate CAS RN: 121309-88-4</p>	<p>C0306 25mL 100mL 500mL</p> <p><chem>ClSi(C)(C)C</chem></p> <p>Trimethylsilyl Chloride CAS RN: 75-77-4</p>	<p>B1604 5g 25g</p> <p><chem>Cl[N+](C)(C)C1=CC=CC=C1.[Cl-]</chem></p> <p>Benzyltrimethylammonium Dichloroiodate CAS RN: 114971-52-7</p>
<p>臭素化剤</p>		<p>B2414 90g 500g</p> <p><chem>Br2</chem></p> <p>Bromine CAS RN: 7726-95-6</p>	<p>B2719 5g 25g</p> <p><chem>Br2.C1COCCO1</chem></p> <p>Bromine - 1,4-Dioxane Complex CAS RN: 15481-39-7</p>	<p>B0662 25g 500g</p> <p><chem>BrC(Cl)(Cl)Cl</chem></p> <p>Bromotrichloromethane CAS RN: 75-62-7</p>
		<p>D1987 25g</p> <p><chem>ClC(Br)C(Br)Cl</chem></p> <p>1,2-Dibromo-1,1,2,2-tetrachloroethane CAS RN: 630-25-1</p>	<p>T0038 25g 100g 500g</p> <p><chem>BrC(Br)Br</chem></p> <p>Carbon Tetrabromide CAS RN: 558-13-4</p>	<p>T1284 25g 100g 500g</p> <p><chem>Br[N+](C)(C)C1=CC=CC=C1.[Br-]</chem></p> <p>Tetrabutylammonium Tribromide CAS RN: 38932-80-8</p>
<p>P0825 25g 100g 500g</p> <p><chem>Br[N+](C)(C)C1=CC=CC=C1.[Br-]</chem></p> <p>Pyridinium Bromide Perbromide CAS RN: 39416-48-3</p>	<p>D1787 5g 25g</p> <p><chem>Br[N+](C)(C)C1=CC=CC=C1.[Br-]</chem></p> <p>4-Dimethylaminopyridinium Bromide Perbromide CAS RN: 92976-81-3</p>	<p>B3596 5g</p> <p><chem>Br[N+](C)(C)C1=CC=CC=C1.[Br-]</chem></p> <p>1-Butyl-3-methylimidazolium Tribromide CAS RN: 820965-08-0</p>	<p>D3976 5g</p> <p><chem>BrN1CC2CCN1CC2</chem></p> <p>1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene Hydrogen Tribromide CAS RN: 138666-59-8</p>	<p>B0656 25g 100g 500g</p> <p><chem>BrN1CC(=O)N1C(=O)C</chem></p> <p>N-Bromosuccinimide (= NBS) CAS RN: 128-08-5</p>

<p>B1697 5g 25g</p>  <p>N-Bromophthalimide CAS RN: 2439-85-2</p>	<p>B2152 5g 25g</p>  <p>N-Bromosaccharin CAS RN: 35812-01-2</p>	<p>B0530 5g 25g</p>  <p>N-Bromoacetamide CAS RN: 79-15-2</p>	<p>D1265 25g 500g</p>  <p>1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin CAS RN: 77-48-5</p>	<p>D3753 5g 25g</p>  <p>Dibromoisocyanuric Acid (= DBI) CAS RN: 15114-43-9</p>
<p>B2148 25g</p>  <p>Monosodium Bromoisocyanurate CAS RN: 164918-61-0</p>	<p>B2553 25mL 100mL</p> <p>BBr₃</p> <p>Boron Tribromide (17% in Dichloromethane, ca. 1mol/L) CAS RN: 10294-33-4</p>	<p>P1743 300g</p> <p>PBr₃</p> <p>Phosphorus Tribromide CAS RN: 7789-60-8</p>	<p>B3311 5g 25g</p>  <p>Bromodimethylsulfonium Bromide CAS RN: 50450-21-0</p>	<p>D1710 5g 25g</p>  <p>5,5-Dibromomeldrum's Acid CAS RN: 66131-14-4</p>
<p>T1235 5g 25g</p>  <p>2,4,4,6-Tetrabromo-2,5-cyclohexadienone CAS RN: 20244-61-5</p>	<p>B2358 1g 5g</p>  <p>Bis(2,4,6-trimethylpyridine)-bromonium Hexafluorophosphate CAS RN: 188944-77-6</p>	<p>B1087 5mL 25mL 250mL</p>  <p>Trimethylsilyl Bromide CAS RN: 2857-97-8</p>	<p>B1205 25g 500g</p>  <p>Diethyl Bromomalonate CAS RN: 685-87-0</p>	<p>T0054 25g 100g 500g</p>  <p>Tetrabutylammonium Bromide CAS RN: 1643-19-2</p>
<p>ヨウ素化剤</p>				
<p>I₂</p> <p>Iodine CAS RN: 7553-56-2</p>				
<p>HI</p> <p>Hydriodic Acid (57%) CAS RN: 10034-85-2</p>				
 <p>Carbon Tetraiodide CAS RN: 507-25-5</p>				
<p>C1190 1g 5g</p> <p>ICH₂CH₂Cl</p> <p>1-Chloro-2-iodoethane CAS RN: 624-70-4</p>	<p>D4340 5g 25g</p>  <p>N,N-Dimethyl-N-(methylsulfanylmethylene)ammonium Iodide CAS RN: 29085-13-0</p>	<p>I0074 5g 25g 100g</p>  <p>N-Iodosuccinimide (= NIS) CAS RN: 516-12-1</p>	<p>I1052 5g 25g</p>  <p>N-Iodophthalimide CAS RN: 20919-42-0</p>	<p>I0784 5g</p>  <p>N-Iodosaccharin CAS RN: 86340-94-5</p>
<p>D3657 5g 25g</p>  <p>1,3-Diiodo-5,5-dimethylhydantoin (= DIH) CAS RN: 2232-12-4</p>	<p>P2086 1g 5g</p>  <p>Pyridine Iodine Monochloride CAS RN: 6443-90-9</p>	<p>T2717 5g</p>  <p>Tetramethylammonium Dichloroiodate CAS RN: 1838-41-1</p>	<p>B1604 5g 25g</p>  <p>Benzyltrimethylammonium Dichloroiodate CAS RN: 114971-52-7</p>	<p>B2539 1g</p>  <p>Bis(pyridine)iodonium Tetrafluoroborate CAS RN: 15656-28-7</p>
<p>B2359 1g 5g</p>  <p>Bis(2,4,6-trimethylpyridine)-iodonium Hexafluorophosphate CAS RN: 113119-46-3</p>	<p>I0308 5g 25g</p>  <p>Trimethylsilyl Iodide CAS RN: 16029-98-4</p>	<p>I1186 25g 100g</p> <p>ICI</p> <p>Iodine Chloride CAS RN: 7790-99-0</p>	<p>I1234 100g 500g</p> <p>ICI</p> <p>Iodine Chloride (ca. 40% in Acetic Acid, ca. 3.4mol/L) CAS RN: 7790-99-0</p>	<p>I1235 100g 500g</p> <p>ICI</p> <p>Iodine Chloride (ca. 40% in Dichloromethane, ca. 4.3mol/L) CAS RN: 7790-99-0</p>

東京化成工業株式会社

試薬製品について

■本社営業部 〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町 16-12 T-PLUS 日本橋小伝馬町8階
Tel: 03-3668-0489 Fax: 03-3668-0520 E-mail: Sales-JP@TCIchemicals.com

■大阪営業部 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜1-1-21 第2中井ビル1階
Tel: 06-6228-1155 Fax: 06-6228-1158 E-mail: osaka-s@TCIchemicals.com

スケールアップ、受託サービス(合成・開発・製造)について

□化成品営業部 〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町 16-12 T-PLUS 日本橋小伝馬町8階
Tel: 03-5651-5171 Fax: 03-5640-8021 E-mail: finechemicals@TCIchemicals.com

弊社製品取扱店

本誌掲載の化学品は試験・研究用にのみ使用するものです。化学知識のある専門家以外の方のご使用はお避けください。品目や製品情報等、掲載内容の変更を予告なく行う場合があります。内容の一部または全部の無断転載・複製はご遠慮ください。