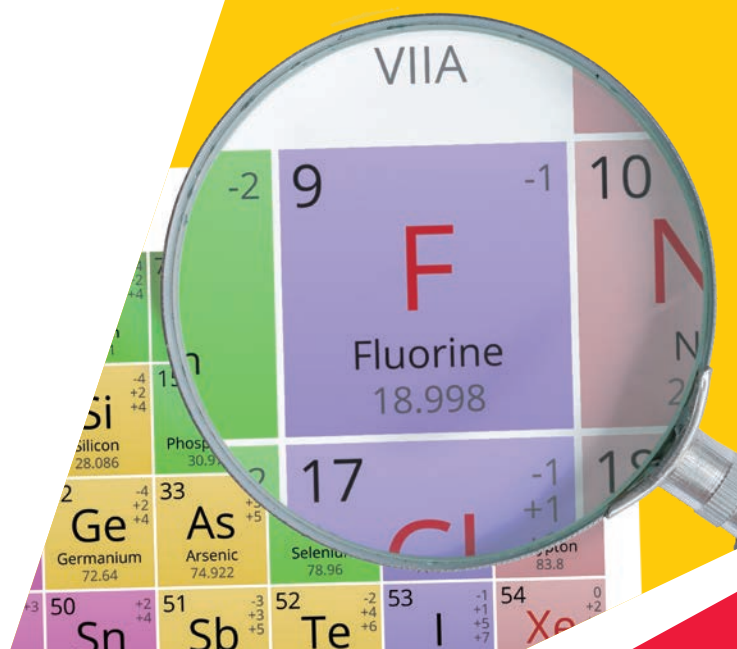


シグマ アルドリッチ フッ素化試薬製品ガイド

CONTENTS

- 1 Baran Diversinates™：芳香族ヘテロ環骨格へのフッ素導入
- 2 PhenoFluor™, PhenoFluor MIX, AlkylFluor：
使いやすくなった脱酸素的フッ素化剤
- 3 PyFluor：熱的・化学的安定性の高い脱酸素的フッ素化剤
- 4 DMPU-HF：新しい求核的フッ素化試薬
- 5 Trifluoromethylator®：
芳香族ヨウ素化合物のトリフルオロメチル化試薬
- 6 XtalFluor：取扱い簡便な固体のフッ素化試薬
- 7 その他のフッ素化・トリフルオロメチル化試薬



1 Baran Diversinates™:

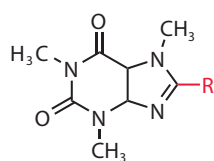
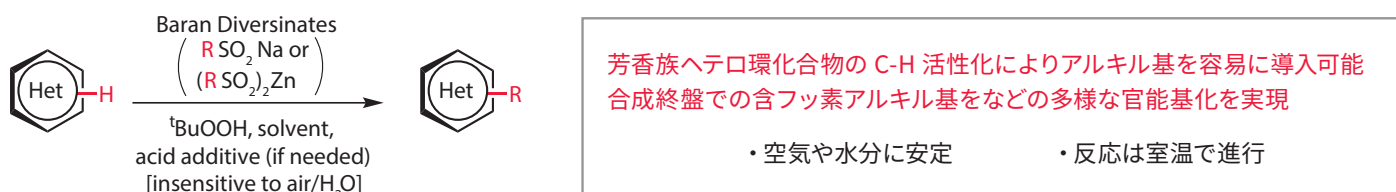
芳香族ヘテロ環骨格へのフッ素導入

Baran らにより開発された Baran Diversinates は、湿気や大気に影響されない簡便な操作で、芳香族ヘテロ環骨格上に含フッ素アルキル基などの様々な官能基を付加できる一連の試薬です。この試薬は、あらかじめ活性基を導入しなくても芳香族ヘテロ環上の C-H 結合を官能基化でき、研究開発の時間短縮に貢献します。

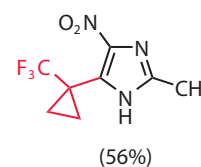
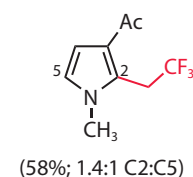
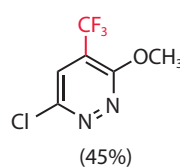
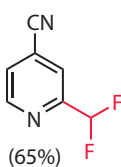
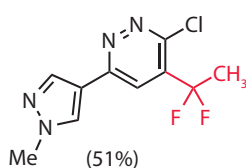
● 利点

- ✓ 芳香族ヘテロ環化合物の C-H 活性化により、含フッ素アルキル基を容易に導入可能
- ✓ 合成終盤での含フッ素基の導入を実現
- ✓ 空気や水分に安定で、反応は室温で進行

● 用途例・反応例

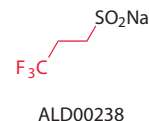
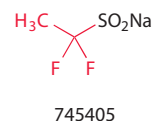
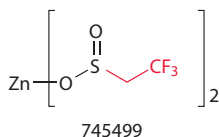
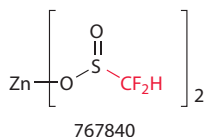
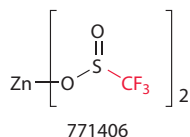


R=CF₂CH₃ (71%)
 R=CH₂CF₃ (51%)
 R=CF₂H (73%)
 R=CF₃ (89%)
 R=C(CH₂CH₂)CF₃ (71%)

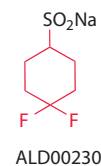
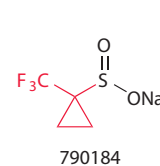


The introduced substituents are shown in red; isolated yields are shown.

Fluorinated Alkyl Diversinates



Fluorinated Cyclic Diversinates



●製品リスト

製品名	カタログ番号	容量
Sodium 1,1-difluoroethanesulfinate [1422738-67-7]	745405-1G	1g
	745405-10G	10g
Sodium trifluoropropylsulfinate [1263377-91-8]	ALD00238-500MG	500mg
	ALD00238-1G	1g
	ALD00238-10G	10g
Zinc difluoromethanesulfinate [1355729-38-2]	767840-1G	1g
	767840-10G	10g
	767840-100G	100g
Zinc trifluoroethanesulfinate (Baran Trifluoroethylation Reagent) [1416821-53-8]	745499-1G	1g
	745499-10G	10g
Zinc trifluoromethanesulfinate [39971-65-8]	771406-1G	1g
	771406-10G	10g
Sodium 4,4-difluorocyclohexanesulfinate	ALD00230-500MG	500mg
	ALD00230-1G	1g
	ALD00230-10G	10g
Sodium 1-(trifluoromethyl)cyclopropanesulfinate	790184-500MG	500mg
	790184-5G	5g

参考文献

- [1] Fujiwara, Y.; Dixon, J. A.; Rodriguez, R. A.; Baxter, R. D.; Dixon, D. D.; Collins, M. R.; Blackmond, D. G.; Baran, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1494.
- [2] Fujiwara, Y.; Dixon, J. A.; O'Hara, F.; Funder, E. D.; Dixon, D. D.; Rodriguez, R. A.; Baxter, R. D.; Herlé, B.; Sach, N.; Collins, M. R.; Ishihara, Y.; Baran, P. S., *Nature* **2012**, 492, 95-99
- [3] Gianatassio, R.; Kawamura, S.; Eprile, C. L.; Foo, K.; Ge, J.; Burns, A. C.; Collins, M. R.; Baran, P. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 37

Baran Late-Stage Toolkit (カタログ番号: ALD00444-1KT)

Baran Late-Stage Toolkit は、低分子化合物にアルキル、フッ素化アルキル、ベンジル、環状ハロゲン化およびヘテロ環官能基を導入することが可能な、Baran Diversinates™のスクリーニングキットです (12 種類、各 100mg)。このキットを駆使することで、多様な化合物への誘導体化が可能になります。

●キット内容

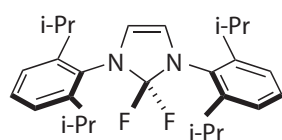
製品名	カタログ番号
Zinc isopropylsulfinate,	745480
Sodium 1,1-difluoroethanesulfinate	745405
Zinc trifluoroethanesulfinate	745499
Zinc difluoromethanesulfinate,	767840
Zinc trifluoromethanesulfinate	771406
Sodium tert-butylsulfinate	ALD00288
Sodium 2,2-dimethylpropylsulfinate	ALD00290
Palau'Chlor™,	792454
Sodium 1-(trifluoromethyl)cyclopropanesulfinate	790184
Zinc benzylsulfinate	790796
Sodium 4,4-difluorocyclohexanesulfinate	ALD00230
Sodium tetrahydropyransulfinate	ALD00232



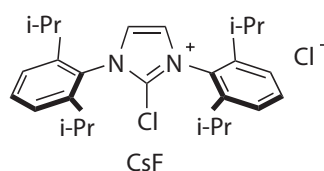
② PhenoFluor™, PhenoFluor MIX, AlkylFluor: 使いやすくなった脱酸素的フッ素化剤

● PhenoFluor, PhenoFluor MIX

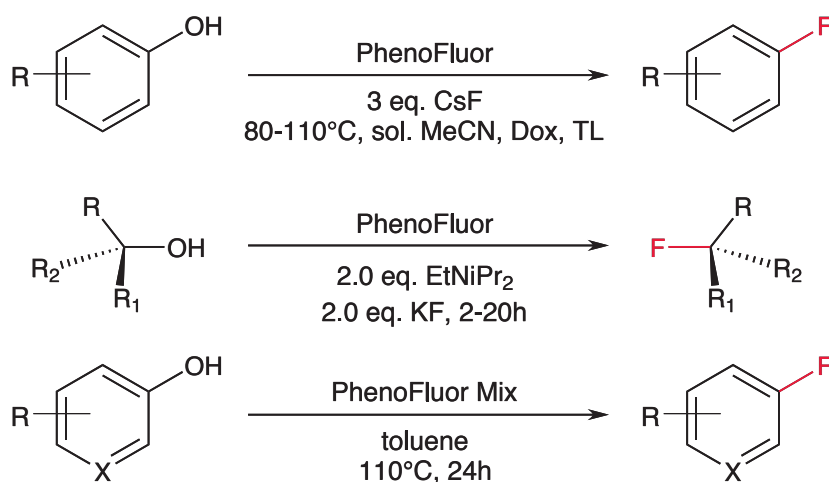
2011年にRitterらにより開発されたPhenoFluor (795291)は、官能基許容性が高く、フェノールのイプソ置換により、芳香族フッ素化物を簡便に得られる脱酸素的フッ素化剤です。Aldrichでは、ready-to-useのフッ素化剤としてPhenoFluorのトルエン溶液 (795291)を販売しております。2014年にRitterらはPhenoFluorを改良し、空气中で保存可能な「PhenoFluorv MIX (797537)」を開発しました。これらはいずれもグローブボックスが不要で簡便に使えます。



PhenoFluor™ Solution
795291



PhenoFluor™ Mix
797537



**PROFESSOR
PRODUCT PORTAL**

update

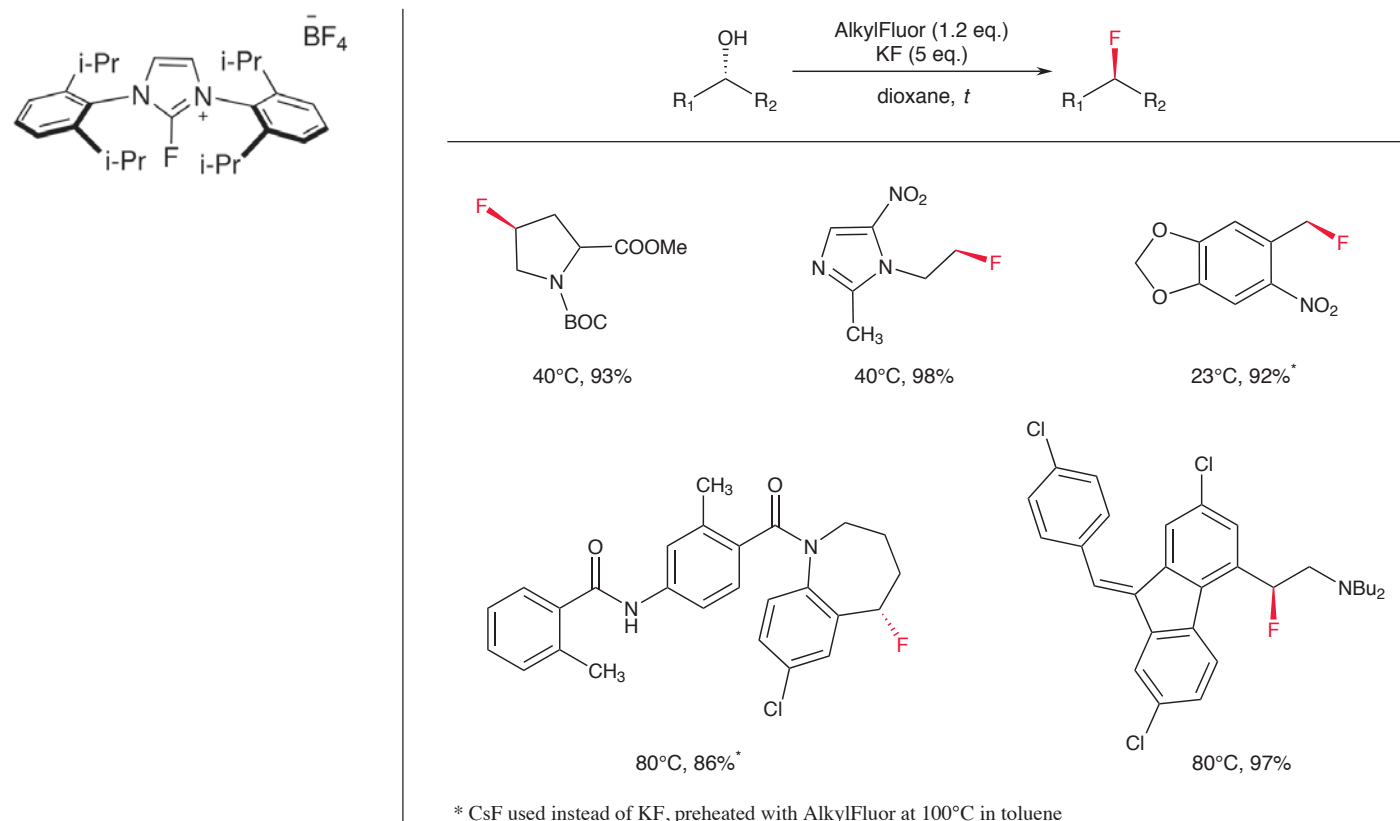
世界のトップ研究者の成果を製品化

シグマ アルドリッチが世界のトップ研究者とのパートナーシップにより製品化した最新試薬は、Professor Product Portal でご覧いただけます。論文掲載の試薬を試すチャンスです！

教授別の試薬検索はこちら ➡ [Aldrich.com/prof-prod-portal](https://www.sigmaaldrich.com/prof-prod-portal)

● AlkylFluor

Ritter らはさらに、空気安定性が高く立体的に反応性が乏しい基質においても高い収率が望めるアルコールの脱酸素的フッ素化剤 AlkylFluor を開発しました。水分・大気に対して安定性があり、幅広い用途で、合成の終盤でのフッ素化が可能です。フッ素ソースとしてのフッ化カリウム (449148)、および、溶媒として 1,4- ジオキサン (296309) の使用が推奨されています。



● 製品リスト

製品名	カタログ番号	容量
PhenoFluor™ solution	795291-10ML	10mL
PhenoFluor Mix	797537-250MG	250mg
	797537-1G	1g
AlkylFluor	900456-250MG	250mg
	900456-1G	1g

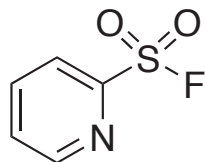
参考文献

- [1] Tang, P.; Wang, W.; Ritter, T. Deoxyfluorination of Phenols. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11482-11484.
- [2] Sladojevich, F.; Arlow, S. I.; Tang, P.; Ritter, T. Late-Stage Deoxyfluorination of Alcohols with PhenoFluor. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2470-2473.
- [3] Fujimoto, T.; Becker, F.; Ritter, T.. PhenoFluor: Practical Synthesis, New Formulation, and Deoxyfluorination of Heteroaromatics. *Org. Proc. Res. Develop.* **2014**, 18, 1041-1044.
- [4] Fujimoto, T.; Ritter, T. PhenoFluorMix: Practical Chemoselective Deoxyfluorination of Phenols. *Org. Lett.* **2015**, ASAP.
- [5] Goldberg, N. W.; Shen, X.; Li, J.; Ritter, T. *Org. Lett.* **2016**, 18(23), 6102-6104.

3 PyFluor: 熱的・化学的安定性の高い脱酸素的フッ素化剤

三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) は、入手のしやすさ及び適用範囲の広さから、最もポピュラーな脱酸素的フッ素化試薬として利用されてきました。一方で、DAST は高温で強い爆発を起こす性質があり、用途は小スケールの実験に限られています。

Abby Doyle 教授の協力により製品化された 2-ピリジンスルホニルフルオリド (PyFluor, 804401) は、広い範囲のアルコール化合物を官能基選択的にフッ素化する、熱分解を起こすことのない低融点の結晶性固体です。大スケールでの脱酸素的フッ素化反応では、PyFluor は極めて優れた選択剤となります。

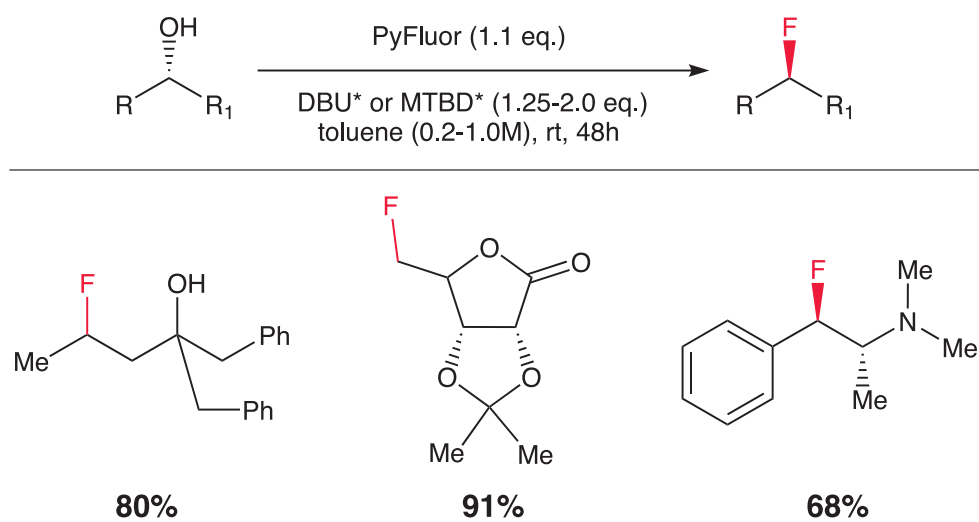


2-Pyridinesulfonyl Fluoride
(PyFluor)
804401

● 利点

- ✓ 広い範囲のアルコール化合物を官能基選択的にフッ素化
- ✓ 熱的・化学的安定性と、優れた安全性
- ✓ 大スケールでの脱酸素的フッ素化反応における最適な選択剤
- ✓ 生理活性化合物の合成終盤におけるフッ素官能基導入にも応用可能

● 用途例・反応例



Reagent	Yield	Elimination
PyFluor	79%	0%
DAST	71%	19%
PBSF	56%	13%
Deoxofluor	72%	13%

4-phenyl-2-butanol

Reagent	Yield	Elimination
PyFluor	74%	23%
DAST	47%	44%
PBSF	51%	46%
Deoxofluor	84%	11%

epiandrosterone

● 製品リスト

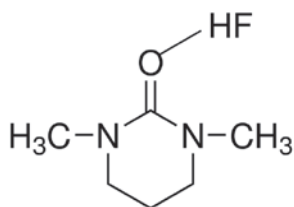
製品名	カタログ番号	容量
PyFluor [878376-35-3]	804401-5G	5g

参考文献

- [1] Middleton, W. J. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 574.
- [2] Bennua-Skalmowski, B.; Vorbrüggen, H. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2611.
- [3] Nielsen, M. K.; Ugaz, C. R.; Li, W.; Doyle, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9571.

4 DMPU-HF: 新しい求核的フッ素化試薬

HF をベースとした新試薬である DMPU-HF (802794) は、非プロトン性溶媒として広く用いられる DMPU (N,N'-ジメチルプロピレン尿素) と、フッ化水素の錯体です。DMPU は、ピリジンやトリエチルアミンと違って塩基性や求核性を持たず、金属カチオンへの配位能も比較的弱いため、酸性度が高く、かつ金属触媒の作用を妨害しにくいという特質を有します。同時に、DMPU は優れた水素結合受容体であり、このためフッ化水素と安定な錯体を形成します。

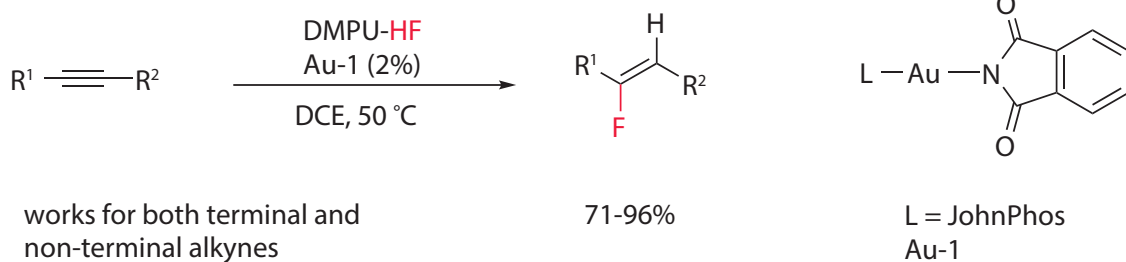


● 利点

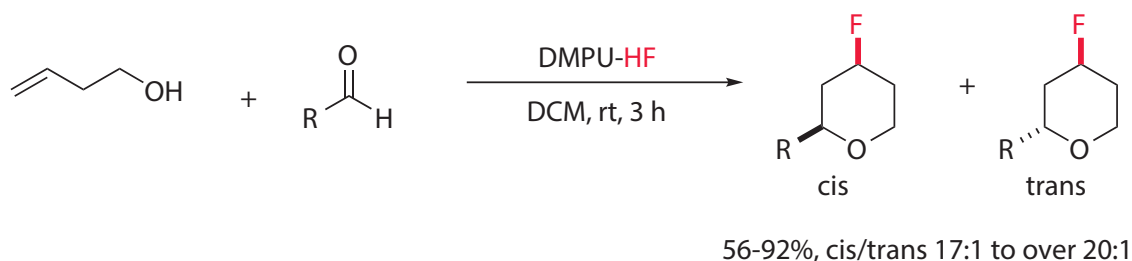
- ✓ 金属触媒と共存可能
- ✓ HF-ピリジン錯体及び HF-トリエチルアミン錯体に比べて強い酸性を示すため、酸触媒反応において高い反応性を示す
- ✓ 安定で、通常の実験室環境で取り扱い可能

● 用途例・反応例

Compatible with metal catalyst¹



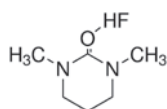
High reactivity in acid-catalyzed process (Prins reaction)²



● 製品リスト

DMPU-HF Complex (HF 65% w/w)

(DMPU-HF Reagent)
[287966-55-6]



802794-5G

5g

参考文献

- [1] Okoromoba, O. E.; Han, J.; Hammond, G. B.; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14381.
- [2] Okoromoba, O. E.; Hammond, G. B.; Xu, B. *Org. Lett.* **2015**, 17, 3975.

5 Trifluoromethylator[®] : 芳香族ヨウ素化合物のトリフルオロメチル化試薬

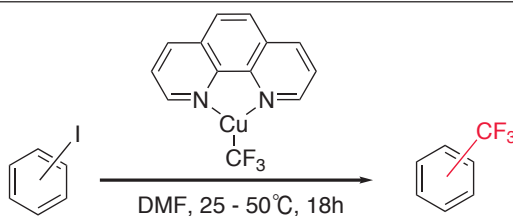
(Phen)Cu-CF₃ (Trifluoromethylator, 777692) は、熱安定性が高く、芳香族ヨウ素化合物を簡便かつ高効率にトリフルオロメチル化できる有用な試薬です。

● 利点

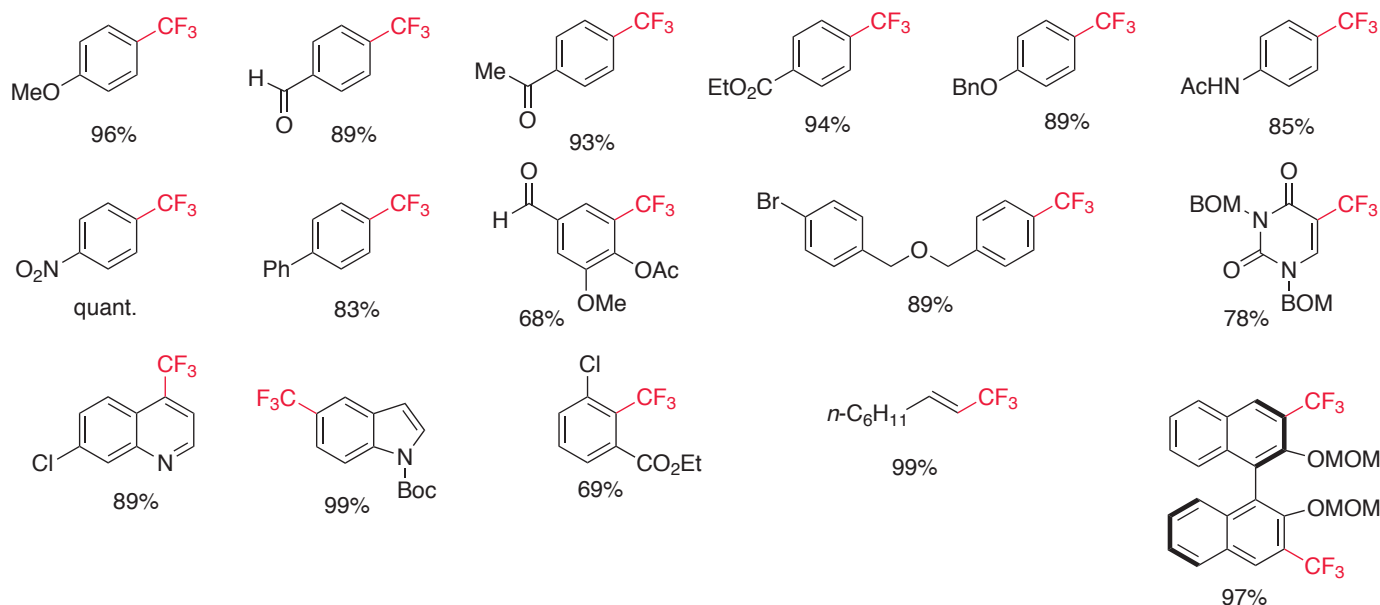
- ✓ アルデヒド、ニトロアレーン、ケトン、エステルなどの求電子性官能基にも適用可能
- ✓ 電子豊富 / 電子欠乏性ヨードアレーン、立体障害の大きなヨードアレーンに対し、温和な条件で反応が進行
- ✓ トルエン溶液はプロセススケールでも安全

● 用途例・反応例

General Reaction Equation



Representative Reaction Scope



● 製品リスト

製品名	カタログ番号	容量
(1,10-Phenanthroline)(trifluoromethyl)copper(I) [1300746-79-5]	777692-500MG	500mg
	777692-1G	1g
	777692-10G	10g
	777692-100G	100g

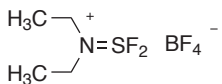
参考文献

[1] Morimoto, H.; Tsubogo, T.; Litvinas, N. D.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3793.

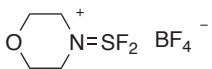
6

XtalFluor (クリスタルフロー) は、取扱いが簡便で安定な固体のフッ素化試薬です。DAST や Deoxo-Fluor® などの汎用のフッ素化試薬と同等の反応性を有し、アルコールやカルボニル化合物のフッ素化に有用です。

XtalFluor フッ素化試薬



XtalFluor-E®
719439
[63517-29-3]

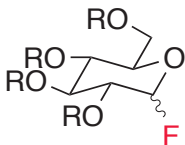
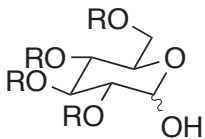
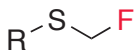
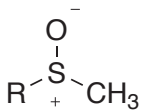
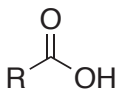
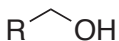
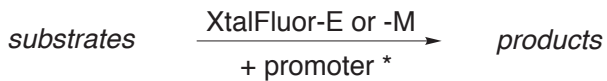


XtalFluor-M®
719447
[63517-33-9]

● 利点

- ✓ 空気に安定な固体
- ✓ DAST や Deoxo-Fluor に比べて熱的に安定
- ✓ 高い化学選択性と広範な基質適用性

● 用途例・反応例



●製品リスト

製品名	カタログ番号	容量
XtalFluor-E [63517-29-3]	719439-5G	5g
	719439-25G	25g
	719439-250G	250g
	719439-1KG	1kg
XtalFluor-M [63517-33-9]	719447-5G	5g
	719447-25G	25g
	719447-250G	250g
	719447-1KG	1kg

参考文献

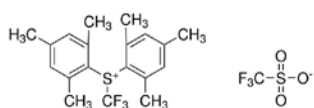
- [1] Beaulieu, F. *et al. Org. Lett.* **2009**, 11, 5050.
- [2] L'Heureux, A. *et al. J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3401.
- [3] Haufe, G. J. *Prakt. Chem.* **1996**, 338, 99.
- [4] McClinton, M. A. *Aldrichimica Acta* **1995**, 28, 31.
- [5] Gatner, K. *Pol. J. Chem.* **1993**, 67, 1155.
- [6] Franz, R. J. *Fluorine Chem.*, **1980**, 15, 423.

* *promoters:* DBU, Et₃N·3HF, or Et₃N·2HF

7 その他のフッ素化・トリフルオロメチル化試薬

Dimesityl(trifluoromethyl)sulfonium trifluoromethanesulfonate

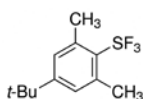
(Mes-Umemoto reagent)
[1895006-01-5]



901466-250MG	250mg
901466-1G	1g

4-tert-Butyl-2,6-dimethylphenylsulfur trifluoride, 94%

(Fluolead™)
[947725-04-4]



734039-1G	1g
734039-5G	5g
734039-25G	25g

Cerium(IV) fluoride, 99%

[10060-10-3]



435937-5G	5g
-----------	----

Cesium fluoride

(NSC 84270)
[13400-13-0]



► 99.99% trace metals basis

255718-10G	10g
255718-50G	50g

► 99.9% trace metals basis

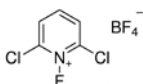
289345-5G	5g
289345-25G	25g
289345-100G	100g
289345-500G	500g
289345-1KG	1kg

► 99%

198323-25G	25g
198323-100G	100g

2,6-Dichloro-1-fluoropyridinium tetrafluoroborate, 97%

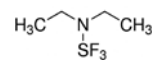
[140623-89-8]



439290-1G	1g
439290-5G	5g

(Diethylamino)sulfur trifluoride

(DAST)
[38078-09-0]



► 95%

235253-1G	1g
235253-5G	5g
235253-25G	25g

► technical, packed in PTFE bottles, ≥90% (NMR)

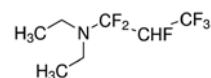
31942-5ML	5mL
31942-25ML	25mL

► solution, 1.0 M in dichloromethane

774642-10ML	10mL
774642-25ML	25mL
774642-100ML	100mL

N,N-Diethyl-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropylamine

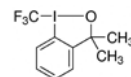
(石川試薬)
[309-88-6]



564990-25G	25g
------------	-----

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

(Togni Reagent)
[887144-97-0]



► 98%

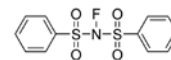
754218-100MG	100mg
754218-500MG	500mg

► 95%

696641-250MG	250mg
696641-1G	1g
696641-5G	5g

N-Fluorobenzenesulfonimide, 97%

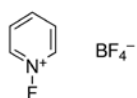
(NFSI)
[133745-75-2]



392715-5G	5g
-----------	----

1-Fluoropyridinium tetrafluoroborate, 97%

[107264-09-5]

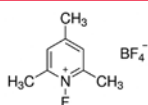


377260-1G

1g

1-Fluoro-2,4,6-trimethylpyridinium tetrafluoroborate

[109705-14-8]

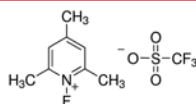


439312-1G

1g

1-Fluoro-2,4,6-trimethylpyridinium triflate

[107264-00-6]

**► technical grade, 85%**

378216-1G

1g

► 95%

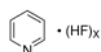
738115-1G

1g

Hydrogen fluoride pyridine pyridine ~30 %, hydrogen fluoride ~70 %

(PPHF)

[62778-11-4]



184225-25G

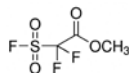
25g

184225-100G

100g

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

[680-15-9]

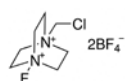


390755-5G

5G

Selectfluor® fluorinating reagent

[140681-55-6]



439479-5G

5g

439479-25G

25g

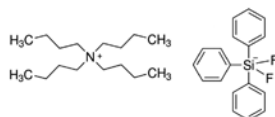
439479-100G

100g

Tetrabutylammonium difluorotriphenylsilicate

(TBAT)

[163931-61-1]



441457-5G

5g

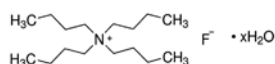
441457-25G

25g

Tetrabutylammonium fluoride hydrate

(TBAF)

[22206-57-1]



241512-10G

10g

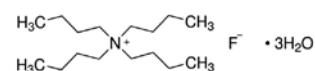
241512-100G

100g

Tetrabutylammonium fluoride trihydrate

(TBAF)

[87749-50-6]



86872-10G

10g

86872-50G

50g

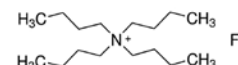
86872-250G

250g

Tetrabutylammonium fluoride solution

(TBAF solution)

[429-41-4]

**► 1.0 M in THF**

216143-5ML

5mL

216143-50ML

50mL

216143-100ML

100mL

216143-500ML

500mL

216143-4X100ML

4X100mL

216143-1L

1L

216143-2.5L

2.5L

► 75 wt. % in H2O

361399-25G

25g

361399-100G

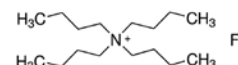
100g

361399-500G

500g

Tetrabutylammonium fluoride on silica gel

(TBAF on silica gel)

**► on silica gel ~1.5 mmol/g (F⁻)**

358673-5G

5g

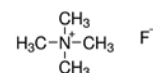
358673-25G

25g

Tetramethylammonium fluoride

(TMAF)

[373-68-2]



459135-1G

1g

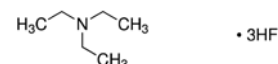
459135-5G

5g

Triethylamine trihydrofluoride

(TREAT-HF)

[73602-61-6]



344648-5G

5g

344648-25G

25g

344648-100G

100g

344648-500G

500g

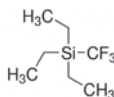
344648-1KG

1kg

続き

Triethyl(trifluoromethyl)silane

[120120-26-5]

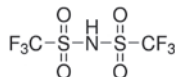


419982-1G

1g

Trifluoromethanesulfonimide

[82113-65-3]

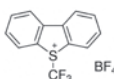


464635-5G

5g

5-(Trifluoromethyl)dibenzothiophenium tetrafluoroborate

[131880-16-5]

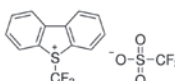


483869-1G

1g

5-(Trifluoromethyl)dibenzothiophenium trifluoromethanesulfonate

[129946-88-9]



483877-1G

1g

Trimethyl(trifluoromethyl)silane

(Ruppert試薬, TFMTMS)

[81290-20-2]



▶ 99%

488712-5ML

5mL

488712-25ML

25mL

▶ 2 M in THF

91862-10ML

10mL

91862-50ML

50mL

▶ 0.5 M in THF

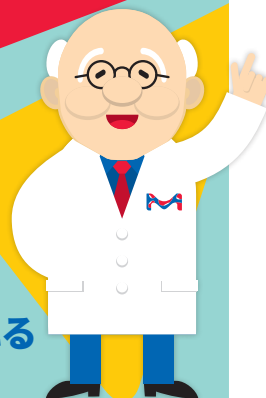
367737-5ML

5mL

367737-25ML

25mL

バルクのお問い合わせは
シグマ アルドリッチまで
お気軽に！



シグマ アルドリッチの バルクサービスが選ばれる 3つのポイント

- 原料、試験研究用どちらも対応いたします
- お客様の使用目的に適した品質レベルの製品をご提案します
- カタログ容量の20倍を超える大容量をリーズナブルな価格でご提供します

下記アドレスへお気軽にお問い合わせください

バルク専用メールアドレス：
mj_bulk@merckgroup.com

お問い合わせの際は下記を記載いただけますと
スムーズです

- 用途（原料用、研究用）
- カタログ番号
- 数量
- ご希望の納期
- ご予算



メルク公式アカウント
友だち追加は
コチラ



サイエンス系
お役立ちメディア
M-hub



かんたんカタログ検索
カタログ
ファインダー



メルク ライフサイエンス公式 Facebook ページ
メルク ライフサイエンス - Merck で検索



メルク ライフサイエンス公式 Twitter アカウント
メルク ライフサイエンス - Merck で検索



メルク ライフサイエンス - メールニュース
www.merckmillipore.jp/wm

本紙記載の製品は試験・研究用です。ヒト、動物への治療、もしくは診断目的として使用しないようご注意ください。掲載価格は希望販売価格（税別）です。実際の価格は弊社製品取扱販売店へご確認ください。なお、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。予めご了承ください。記載内容は2020年3月時点の情報です。Merck, the vibrant M, and Sigma-Aldrich are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources. ©2020 Merck KGaA, Darmstadt, Germany. All rights reserved.

シグマ アルドリッチ ジャパン リサーチ事業部

〒153-8927 東京都目黒区下目黒 1-8-1 アルコタワー 5F

製品の最新情報はこちら www.sigma-aldrich.com/japan

製品に関するお問い合わせは、テクニカルサービスへ

E-mail: jpts@merckgroup.com Tel: 03-6756-8245 Fax: 03-6756-8302

在庫照会・ご注文に関するお問い合わせは、カスタマーサービスへ

E-mail: sialjpcs@merckgroup.com Tel: 03-6756-8275 Fax: 03-6756-8301

シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社はメルクのグループ会社です。

CHM018B-2003-1K-S