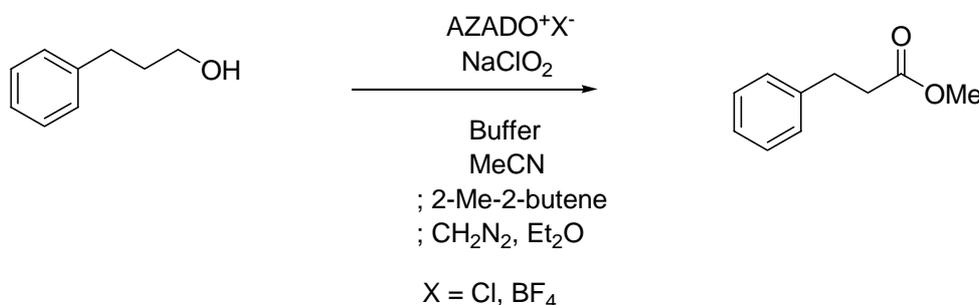


オキソアンモニウム塩を用いる 1 級アルコールからカルボン酸へのワンポット酸化

(反応例)



3-フェニルプロパノール (150mg, 1.10 mmol) のアセトニトリル溶液 (3.7 ml) にリン酸緩衝液 (1.0 M, pH 6.8, 3.7ml), NaClO₂ (80%) (375 mg, 3.30 mmol), 1-Me-AZADO⁺Cl⁻ (11 mg, 55 μmol) を順次加える。25 °C で 30 分間攪拌し反応の終了を確認した後, 2-methyl-2-butene (1.5 ml) を加える。H₂O (1 ml) と Et₂O を加えた後, 分液操作を 1 度行い, 水層を 10% HCl を用いて pH 2.0~3.0 に調製する。その後, Et₂O にて水層を 2 度抽出する。有機層を合わせて飽和食塩水で洗浄, MgSO₄ で乾燥, 溶媒留去する。粗カルボン酸に Et₂O を加え, CH₂N₂ で処理する。反応の終了を確認した後, 溶媒を留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製すると, Methyl 3-phenylpropanoate (178mg, 1.08 mmol, 98%) が得られる。

後処理について

NaClO₂ を還元剤で処理すると NaClO が発生し生成物が分解されることがありますので, 還元剤を用いないほうが良いです。NaClO₂ が自己崩壊して発生する NaClO をトラップする目的で, 2-Me-2-butene を過剰量入れた後に, 後処理を行ないます。酸性に弱い基質の場合は, 2-Me-2-butene を加えた後に酸性にすることなく brine を加え抽出するとうまくいく場合が多いです。カルボン酸で精製する場合は, 逆抽出による精製や塩基性にして水層に生成物を移した後酸性にして析出させる等で精製できます

緩衝液について

Sodium phosphate buffer (pH6.8, 1.0 M) の作り方

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 7.8 g と Na_2HPO_4 7.2 g をイオン交換水 100 ml に溶解させる。 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と Na_2HPO_4 は他の水和物のものでモル数を合わせれば特に問題ありません。

反応速度が遅い場合には pH 4.0 1.0 M の酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液を用いると改善できる場合が多い。ただし、電子リッチな芳香環やオレフィンを持つ場合には、pH 6.8 の方がクロル化が抑えられる。

溶媒について

塩化メチレンを用いることもできる

触媒について

$1\text{-Me-AZADO}^+\text{Cl}^-$ は吸湿性があるので、湿度の高い場所での秤量は避ける。吸湿性の少ない $1\text{-Me-AZADO}^+\text{BF}_4^-$ を用いても良い。

大量で行なう場合

NaClO_2 を 2 グラム程度ずつ数回に分けて加える。

温度

寒い日は、反応速度が遅くなるので、25 度から 30 度に水浴等で加温した方がよい。

保存

デシケーター中、遮光常温で、保存していますが数ヶ月間は安定です（まだこれ以上保存したことがないのでどのくらい持つかは不明です。）。

その他不明な点は、ご連絡ください。