

# 23 有機合成 V

## 酸化反応

### 1 マンガン化合物による酸化 ……1

#### 1・1 過マンガン酸塩による酸化 ……1

反応の様式 (2)

実験法 (14)

#### 1・2 活性二酸化マンガンによる酸化 ……………21

反応の様式 (21)

実験法 (28)

#### 1・3 マンガン(III)塩による酸化 ……31

反応の様式 (32)

実験法 (35)

### 2 クロム酸による酸化 ……37

#### 2・1 反応の様式 ……38

アルコール, ケトンおよびアルデヒドの酸化 (38)

メチル基, メチレン基, メチン基の酸化 (54)

不飽和結合の酸化 (62)

ハロゲン, 窒素, 硫黄, ホウ素, スズを含む化合物の酸化 (66)

#### 2・2 実験法 ……71

### 3 四酸化オスミウムと四酸化ルテニウムによる酸化 ……79

#### 3・1 四酸化オスミウムによる酸化 …79

化学量論的酸化 (80)

共酸化剤を用いる触媒的酸化 (82)

ジアステレオ選択的酸化 (87)

ジアステレオ選択性を利用した不斉オスミウム酸化 (91)

エナンチオ選択的酸化 (93)

種々のオレフィンのオスミウム酸化の例 (97)

オレフィンのジオール以外の化合物への酸化 (100)

オレフィン以外の化合物の四酸化オスミウム酸化 (102)

実験法 (104)

#### 3・2 四酸化ルテニウムによる酸化…113

化学量論的酸化 (113)

触媒的酸化 (114)

種々の化合物の酸化 (117)

四酸化ルテニウム以外のルテニウム化合物を用いた酸化 (127)

実験法 (131)

## 4 その他の金属酸化剤 .....139

- 4・1 鉛化合物による酸化 .....139  
 酢酸鉛(IV)による酸化(139)  
 酸化鉛(IV)による酸化(154)  
 実験法(155)
- 4・2 水銀化合物による酸化 .....160  
 酢酸水銀(II)による酸化(161)  
 酸化水銀(II)による酸化(167)  
 実験例(169)
- 4・3 銀化合物による酸化 .....172  
 炭酸銀(Fetizon 試薬)による酸化  
 (172)  
 酸化銀(I)による酸化(176)  
 硝酸銀による酸化(177)  
 酸化銀(II)による酸化(178)  
 実験例(179)
- 4・4 タリウム化合物による酸化 .....182  
 酸化剤について(182)  
 反応の様式(183)  
 実験例(190)
- 4・5 銅化合物による酸化 .....195  
 反応の様式(195)  
 実験例(198)
- 4・6 バラジウム化合物による酸化 .....200  
 反応の様式(200)  
 実験例(204)
- 4・7 鉄化合物による酸化 .....206  
 反応の様式(206)  
 実験例(209)
- 4・8 バナジウム化合物による酸化 .....211  
 酸化剤と反応の様式(211)  
 実験例(214)

- 4・9 セリウム(IV)化合物による酸化  
 .....216

酸化剤と反応の様式(216)

実験例(218)

- 4・10 ビスマス化合物による酸化 .....219

無機ビスマスによる酸化(219)

有機ビスマスによる酸化(219)

実験例(220)

- 4・11 ニッケル化合物による酸化 .....222

酸化剤と反応の様式(222)

実験例(223)

## 5 過酸および過酸化物による酸化

.....225

- 5・1 アルコール類の酸化 .....226

- 5・2 カルボニル化合物の酸化 .....229

カルボニル基の $\alpha$ -位の酸化  
 (229)

Baeyer-Villiger 反応(エステル  
 への変換)(230)

- 5・3 炭素-水素結合の酸化 .....234

- 5・4 炭素-炭素二重結合の酸化 .....237

エポキシ化反応(237)

二重結合の開裂(263)

その他の酸化(264)

- 5・5 芳香族化合物の酸化 .....267

芳香族炭化水素の酸化(267)

フェノールあるいはその誘導体の  
 酸化(268)

複素環の酸化(270)

- 5・6 窒素化合物の酸化 .....271

アミノ基の酸化(271)

イミンおよびヒドラゾン誘導体の

## 酸化 (273)

カルボン酸アミドの酸化 (275)

5・7 硫黄およびセレン化合物の酸化  
.....276

硫黄化合物の酸化 (276)

セレン化合物の酸化 (278)

## 5・8 その他のヘテロ化合物の酸化...280

ヨウ素化合物の酸化 (280)

ケイ素化合物の酸化 (281)

リン化合物の酸化 (281)

## 5・9 実験法.....282

過酸, 過酸化物, および溶媒の調製 (283)

実験例 (286)

## 6 有機化合物による酸化 .....299

6・1 ジメチルスルホキシドによる酸化  
.....299

DMSO の活性化剤 (300)

活性化 DMSO 酸化における塩基  
の役割 (301)

アルコールの酸化 (302)

その他の官能基の酸化 (328)

ジメチルスルフィドによる酸化  
(332)

実験法 (336)

## 6・2 キノンによる酸化.....346

反応の様式 (346)

脱水素反応 (349)

活性 OH 基の酸化 (357)

アリル位, ベンジル位の酸化  
(360)

フェノールの酸化 (363)

## 実験例 (364)

6・3 その他の有機化合物による酸化  
.....369カルボニル化合物による酸化  
(Oppenauer 酸化) (369)

ニトロ化合物による酸化 (373)

ヘキサメチレンテトラミンによる  
酸化 (376)p-ニトロソジメチルアニリンに  
よる酸化 (Kröhnke 反応)  
(378)アミン N-オキシドによる酸化  
(379)トリフェニルメチルカチオンによ  
る酸化 (380)アゾジカルボン酸ジエチルによる  
酸化 (385)

ニトロキシドによる酸化 (387)

過ヨウ素酸テトラブチルアンモニ  
ウムによる酸化 (388)2-スルホニルオキサジリジンによ  
る酸化 (389)

有機過ヨウ化物による酸化 (391)

## 7 酸素酸化およびオゾン酸化...405

7・1 酸素酸化 (三重項酸素による酸化)  
.....405

反応の様式 (405)

カルボニル化合物および関連化合  
物の酸化 (406)

アルコールの酸化 (415)

フェノール類の酸化 (418)

アリル位およびベンジル位の酸化

(419)

炭素—炭素二重結合および三重結合の酸化 (422)

窒素および硫黄を含む化合物の酸化 (427)

有機金属化合物の酸素酸化 (428)  
実験法 (431)

## 7・2 一重項酸素酸化……………438

反応の様式 (439)

アリル型不飽和化合物の酸化 (エン反応) (439)

共役ジエンの酸化 (1, 4-付加反応) (443)

活性オレフィンの酸化 (1, 2-付加反応) (448)

実験法 (449)

## 7・3 オゾン酸化……………457

反応の様式 (457)

炭素—炭素二重結合の酸化 (458)

炭素—炭素三重結合の酸化 (461)

芳香環, 複素芳香環の酸化 (462)

その他の酸化 (464)

実験法 (466)

## 8 セレン化合物およびハロゲン類による酸化……………471

### 8・1 二酸化セレンによる酸化……………471

反応の様式 (472)

実験法 (479)

### 8・2 ハロゲン類による酸化……………485

ハロゲンおよび次亜ハロゲン酸とその塩による酸化 (485)

ハロゲン酸, 亜ハロゲン酸とその

塩およびハロゲン酸フッ化物による酸化 (495)

過ヨウ素酸およびその塩による酸化 (498)

N-ハロカルボン酸アミドによる酸化 (506)

スズアルコキシド-ハロゲンによる酸化 (510)

## 9 その他の酸化……………515

### 9・1 無機窒素化合物による酸化……………515

硝酸, 亜硝酸およびその誘導体による酸化 (515)

四酸化二窒素 (二酸化窒素) による酸化 (520)

ニトロソジスルホン酸カリウム (Fremy 塩) による酸化 (521)

実験法 (522)

### 9・2 微生物と酵素を利用する酸化反応

……………527

OH 基の導入 (528)

アルコールの酸化 (530)

脱水素反応 (532)

炭素—炭素結合の酸化的分解 (532)

スルフィドのスルホキシドへの酸化 (534)

その他 (534)

実験例 (535)

### 9・3 陽極酸化反応……………540

カルボン酸の酸化 (540)

芳香族化合物の酸化 (542)

オレフィン類の酸化 (543)

間接電解酸化 (544)

実験例 (545)

9・4 接触脱水素反応……………547

芳香族炭化水素の生成 (547)

ケトンの脱水素反応 (549)

アルコールの酸化反応 (549)

アルカンの酸化反応 (550)