

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I	
C 0 7 C	33/18	C 0 7 C 33/18	
B 0 1 J	31/22	B 0 1 J 31/22	Z
C 0 7 B	41/02	C 0 7 B 41/02	Z
	53/00	53/00	A
C 0 7 C	29/145	C 0 7 C 29/145	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-359655	(71) 出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月26日	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
		(71) 出願人	591045677 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
		(71) 出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
		(74) 代理人	弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学活性アルコール類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度、高収率で光学活性アルコール類を製造する実用性に優れた方法を提供する。

【解決手段】 一般式 ( a )

【化 1】



で表される光学活性アルコール類を製造する。

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、各々、別異なるものとして、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭化水素基または複素環基、もしくはRO-またはRO-CO-で、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基または複素環基を示し、また、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は結合して環を形成してもよいが、非対称な化合物を構成する環が形成されている。) で表されるカルボニル化合物を遷移金属触媒と光学活性含窒素化合物と塩基の存在下に水素と反応させて不斉水素化し、一般式 ( b )

【化 2】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(a)

【化1】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は、各々、別異なるものとして、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭化水素基または複素環基、もしくは $\text{RO}$ -または $\text{RO}-\text{CO}$ -で、 $\text{R}$ は(置換基を有していてもよい炭化水素基または複素環基を示し、また $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は結合して環を形成していてもよいが、非対称な化合物を構成する環が形成されていることとする。)で表されるカルボニル化合物を遷移金属触媒と光学活性含窒素化合物と塩基の存在下に水素と反応させて不斉水素化し、一般式(b)

【化2】



( $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は上記と同じものを示す。)で表される光学活性アルコール類を製造することを特徴とする光学活性アルコール類の製造方法。

【請求項2】 遷移金属触媒が第VIII族金属の錯体である請求項1の方法。

【請求項3】 塩基がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物あるいはその塩、もしくは四級アンモニウム塩である請求項1または2の方法。

【請求項4】 光学活性含窒素化合物が光学活性アミン化合物である請求項1ないし3のいずれかの方法。

【請求項5】 液体反応媒体中において光学活性含窒素化合物と塩基の共存下に水素の存在下にカルボニル化合物を対応する光学活性アルコール類に水素化する触媒であって、遷移金属触媒であることを特徴とする光学活性アルコール類製造用触媒。

【請求項6】 遷移金属触媒が反応条件下に液体反応媒体に可溶化される第VIII族金属の遷移金属触媒である請求項5記載の触媒。

【請求項7】 遷移金属触媒が第VIII族金属の錯体である請求項5または6記載6の触媒。

【請求項8】 光学活性含窒素化合物が光学活性アミン化合物である請求項5ないし7のいずれかの触媒。

【請求項9】 塩基がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物あるいはその塩、もしくは四級アンモニウム塩である請求項5ないし8のいずれかの触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、光学活性アルコール類の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、医薬品の合成中間体や、液晶材料などの各種用途において有用な、光学活性アルコ

ール類の実用性に優れた新しい製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、光学活性アルコール類を不斉合成する方法としては、1)パン酵母などの酵素を用いる方法や、2)金属錯体触媒を用いてカルボニル化合物を不斉水素化する方法などが知られている。とくに後者の方法においては、これまでも多くの不斉触媒反応の例が報告されている。たとえば、(1)Asymmetric Catalysis In Organic Synthesis, 56-82頁(1994)Ed,R.Noyoriに詳細に記載されている光学活性ルテニウム触媒による官能基を有するカルボニル化合物の不斉水素化方法や、(2)Chem.Rev.,Vol.92, 1051-1069頁(1992)に記載されているルテニウム、ロジウム、イリジウムの不斉錯体触媒による水素移動型還元反応による方法、(3)油化学822-831頁(1980)およびAdvances inCatalysis, Vol.32, 215頁(1983)Ed.Y.Izumiに記載されている酒石酸を修飾したニッケル触媒を用いて不斉水素化する方法、(4)Asymmetric Synthesis, Vol.5, Chap.4(1985)Ed.J.D.MorrisonおよびJ.Organomet.Chem. Vol.346, 413-424頁(1988)に記載されている。不斉ヒドロシリル化による方法、(5)J.Chem.Soc.,PerkinTrans, 1, 2039-2044頁(1985)およびJ.Am.Chem.Soc.,Vol.109, 5551-5553頁(1987)に記載される不斉配位子の存在下にボラン還元する方法、(6)J.Am.Chem.Soc.,Vol.117, 2675-2676頁(1995)に記載されるホスフィンおよびジアミン不斉配位子の存在下に不斉水素化する方法など知られている。

【0003】

しかしながら、酵素を用いる方法は比較的高い光学純度のアルコール類を得ることができるものの反応基質の種類に制約があり、しかも得られるアルコール類の絶対配置も特定のものに限られるという欠点がある。また、遷移金属の不斉水素化触媒による方法の場合には、分子内に官能基を含む、たとえばケト酸のような基質に対しては高い選択性で光学活性アルコール類は製造できるものの、反応速度の点で難点があった。さらに、前記(6)文献記載の方法は、選択性および活性の点で優れているもののホスフィン-ルテニウム錯体を用いているので、毒性の観点から特に安全とは言えず、かつ、工業的に回収使用する場合にも難点があった。

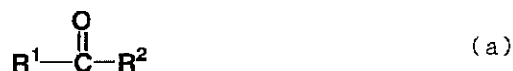
【0004】このため、従来より、光学活性アルコール類を製造するための一般性の高い、しかも高活性な触媒を用いての新しい合成方法の実現が望まれていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、一般式(a)

【0006】

【化3】



【0007】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は、各々、同一または別異なるものとして、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭化水素基または複素環基、もしくは $\text{RO}$ -または $\text{RO}-\text{CO}-$ で、 $\text{R}$ は(置換基を有していてもよい炭化水素基または複素環基を示し、また $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は結合して環を形成していてもよいが、非対称な化合物を構成する環が形成されていることとする。)で表されるカルボニル化合物を遷移触媒金属と光学活性含窒素化合物と塩基の存在下に水素と反応させて不斉水素化し、一般式(b)

【0008】

【化4】



【0009】( $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は上記と同じものを示す。)で表される光学活性アルコール類を製造することを特徴とする光学活性アルコール類の製造方法を提供する。そしてまた、この出願の発明は、上記の遷移金属触媒が、第VIII族の錯体であることや、塩基がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物あるいはその塩もしくは四級アンモニウム塩であること、さらには光学活性含窒素化合物としての光学活性化合物が光学活性アミン化合物であることを特徴とする光学活性アルコール類の製造方法をも提供する。

【0010】さらに、この出願の発明は、上記の光学活性アルコール類の製造のための遷移金属触媒も提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下に実施の形態について詳しく説明する。まず、この発明の原料であるカルボニル化合物は、前記の一般式(a)で示されるが、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は異なっており $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ が結合して環を形成している場合にも非対称な化合物を構成する。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ においては、前記のとおり、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭化水素基または複素環基、もしくは $\text{RO}$ -または $\text{RO}-\text{CO}-$ で、 $\text{R}$ は置換基を有していてもよい炭化水素基または複素環基を示し、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は環を形成してもよいことを示しているが、ここで、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが、炭化水素基としては、鎖状または環状もしくは両者が結合した、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素、単環または多環の芳香族炭化水素もしくは芳香脂肪族炭化水素から選ばれるものでよく、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、ア

ラルキル基等がある。複素環基としては、各種のヘテロ原子を環構成原子としたものがある。アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -アミル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ノニル基、メンチル基、2,3,4-トリメチル-3-ペンチル基、2,4-ジメチル-3-ペンチル基などが、アラールキル基としてはベンジル基、2-フェニルエチル基、2-ナフチルエチル基、ジフェニルメチル基などが、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基などが、アルケニル基としては2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、トランス-スチリル基、3-フェニル-1-プロペニル基、1-シクロヘキセニル基などがあり、複素環基としては、フリル基、ペリリル基、イミダゾイル基等の各種のものであってよい。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $t$ -ブトキシ基などが、アリールオキシ基としてはフェノキシ基などが、アルキルオキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 $t$ -ブチルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、フェニルオキシカルボニル基などがそれぞれ例示される。これらの基がさらに置換基で置換されている場合の置換基としては、前記したと同様のハロゲン原子、前記したと同様のアルコキシ基、前記したと同様のアリールオキシ基、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -アミル基、 $n$ -ヘキシル基などの低級アルキル基、 $n$ -プロピルチオ基、 $t$ -ブチルチオ基などの低級アルキルチオ基、フェニルチオ基などのアリールチオ基、ニトロ基、水酸基などが例示される。

【0012】遷移金属触媒は、たとえば一般式(c)

【0013】

【化5】



【0014】( $\text{M}^1$ はルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金等の第VIII族遷移金属であり、 $\text{X}$ は水素、ハロゲン原子、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基等を、 $\text{L}$ は有機配位子等を示す。 $m$ 、 $n$ は、各々、0~6の整数を示す。)で表すことができ、また塩基は、たとえば、一般式(d)

【0015】

【化6】

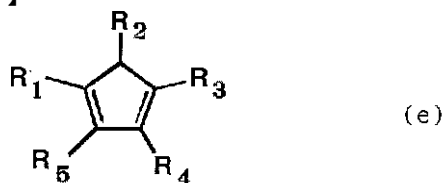


【0016】( $\text{M}^2$ はアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を示し、 $\text{Y}$ はヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、ナフチル基を示す。)で表される金属塩あるいは4級アンモニウム塩とすることができる。一般式(c)で示される遷移金属錯体における $\text{M}^1$ は、たとえ

ば、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金などの第VIII族の遷移金属であるが、なかでもルテニウムが特に望ましい。Xは水素、ハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基を示し、Lは有機配位子であり、たとえばCO、NO、なども含め、オレフィン類配位子、アセチレン類配位子、芳香族化合物配位子、有機含酸素化合物配位子、有機含硫黄化合物配位子、有機含窒素化合物配位子などとする事ができる。オレフィン類配位子としては、たとえば、エチレン、アリル、ブタジエン、シクロヘキセン、1,3-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、ノルボナジエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、などが例示される。配位子となり得るオレフィン系環状化合物には、たとえば一般式(e)で表すことができるものもある。

【0017】

【化7】



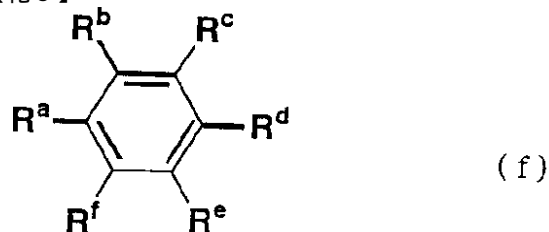
【0018】式中のR<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> は同じかもしくは異なる置換基からなり、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基またはアルキルオキシカルボニル基を示すことができる。具体的には、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが、アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、メンチル基、2,3,4-トリメチル-3-ペンチル基、2,4-ジメチル-3-ペンチル基などが、アラルキル基としてはベンジル基、2-フェニルエチル基、2-ナフチルエチル基、ジフェニルメチル基などが、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フリル基、チオフェニル基、などが、アルケニル基としては2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、トランス-2-スチリル基、3-フェニル-1-プロペニル基、1-シクロヘキセニル基などが、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、t-ブトキシ基などが、アルキルオキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブチルオキシカルボニ

ル基、ベンジルオキシカルボニル基、フェニルオキシカルボニル基などがそれぞれ例示される。これらの基がさらに置換基で置換されている場合の置換基としては、前記したと同様のハロゲン原子、前記したと同様のアルコキシ基、前記したと同様のアリールオキシ基、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、n-ヘキシル基などの低級アルキル基、n-プロピルチオ基、t-ブチルチオ基などの低級アルキルチオ基、フェニルチオ基などのアリールチオ基、ニトロ基、水酸基などが例示される。置換基はその数は1~5の任意の数であり、場所は任意の場所を選ぶことができる。

【0019】アセチレン類配位子としては、アセチレン、1,2-ジメチルアセチレン、1,4-ペンタジエン、1,2-ジフェニルアセチレン、などが例示される。芳香族化合物配位子としては、ベンゼン、p-シメン、メジチレン、ナフタレン、アントラセンなどが例示されるが、さらに配位子となり得る芳香族化合物は、次の一般式(f)で表すことができる単環もしくは多環の芳香族化合物である。

【0020】

【化8】



【0021】R<sup>a</sup> ~ R<sup>e</sup> は同じかもしくは異なる置換基からなり、水素、飽和あるいは不飽和炭化水素基、アリル基、異原子を含む官能基を示すことができる。例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル等のアルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル、ビニル、アリル、フェニル、ナフチルなどの不飽和炭化水素等の基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等の異原子を含む官能基を示すことができる。置換基はその数は1~6の任意の数であり、場所は任意の場所を選ぶことができる。

【0022】有機含酸素化合物配位子としては、例えば、アセテート、ベンゾエート、アセチルアセトナートなどが例示される。有機含硫黄化合物配位子としては、例えば、ジメチルスルホキド、ジメチルスルフィド、チオフェン、二硫化炭素、硫化炭素、チオフェノールなどが例示される。有機含窒素化合物配位子としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、t-ブチルイソシアニド、ピリジン、1,10-フェナントリン、2,2'-ビピリジルなどが例示される。金属はルテニ

ウムに何ら限定されるものではない。

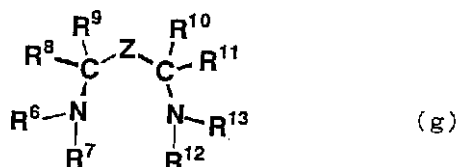
【0023】たとえば以上のような配位子を持つこの発明の遷移金属触媒については、各種の原料遷移金属化合物から合成もしくは調整することができ、たとえば、出発原料となるルテニウム錯体の例としては、塩化ルテニウム(III)水和物、臭化ルテニウム(III)水和物、沃化ルテニウム(III)水和物等の無機ルテニウム化合物、〔2塩化ルテニウム(ノルボルナジエン)〕多核体、〔2塩化ルテニウム(シクロオクタジエン)〕多核体等のジエンが配位したルテニウム化合物、〔2塩化ルテニウム(ベンゼン)〕二核体、〔2塩化ルテニウム(p-シメン)〕ダイマー、〔2塩化ルテニウム(トリメチルベンゼン)〕二核体、〔2塩化ルテニウム(ヘキサメチルベンゼン)〕二核体等の芳香族化合物が配位したルテニウム錯体等が用いられる。この他、ジアミン配位子あるいはジアミン配位子と置換可能な配位子を有するルテニウム錯体であれば、特に、上記に限定されるものではない。例えば、COMPREHENSIVE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY 117巻 294-296ページに示された、種々のルテニウム錯体を出発原料として用いることができる。

【0024】この発明における上記第VIII族の遷移金属錯体の使用量は反応容器や反応の型式あるいは経済性によっても異なる反応基質であるカルボニル化合物に対してモル比で1/100~1/100,000用いることができ、好ましくは1/200~1/10,000の範囲とする。また、この発明に用いられる一般式M<sup>2</sup>Yで示される塩基においてM<sup>2</sup>はアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属であり、Yはヒドロキシル基あるいはアルコキシ基、メルカプト基、ナフチル基を示し、具体的にはKOH、KOCH<sub>3</sub>、KOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、KC<sub>10</sub>H<sub>8</sub>、LiOH、LiOCH<sub>3</sub>、LiOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、等が例示される。さらに4級アンモニウム塩も利用できる。

【0025】上記の塩基の使用量は第VIII族遷移金属錯体に対して0.5~100当量であり好ましくは2~40当量である。そして、この発明では、光学活性アミン化合物等の含窒素化合物を用いるが、このものはたとえば一般式NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>で示されるアミン化合物で、置換基のうち少なくとも一つが光学活性基であり残りが水素あるいは飽和あるいは不飽和炭化水素基、アリール基である光学活性モノアミンであるか、あるいは次の一般式(g)

【0026】

【化9】



【0027】(Zは炭素数1~5のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等を示し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は水素あるいは飽和あるいは不飽和炭化水素基、アリール基、ウレタン基、スルフォニル基等であり、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はこれら置換基が結合している炭素が不斉中心となるように同じかもしくは異なる基であり、水素あるいはアルキル基、芳香族単環および多環式基、飽和あるいは不飽和炭化水素基、および環式炭化水素基等を示す。)で表される光学活性ジアミン化合物であることができる。たとえば光学活性な1,2-ジフェニルエチレンジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン、1,2-シクロヘプタンジアミン、2,3-ジメチルブタンジアミン、1-メチル-2,2-ジフェニルエチレンジアミン、1-イソブチル-2,2-ジフェニルエチレンジアミン、1-イソプロピル-2,2-ジフェニルエチレンジアミン、1-メチル-2,2-ジ(p-メトキシフェニル)エチレンジアミン、1-イソブチル-2,2-ジ(p-メトキシフェニル)エチレンジアミン、1-イソプロピル-2,2-ジ(p-メトキシフェニル)エチレンジアミン、1-ベンジル-2,2-ジ(p-メトキシフェニル)エチレンジアミン、1-メチル-2,2-ジナフチルエチレンジアミン、1-イソブチル-2,2-ジナフチルエチレンジアミン、1-イソプロピル-2,2-ジナフチルエチレンジアミン、などの光学活性ジアミン化合物およびR<sup>9</sup>ないしR<sup>15</sup>の置換基のうち1つないし2つともスルフォニル基あるいはウレタン基である光学活性ジアミン化合物を例示することができる。さらに用いることのできる光学活性ジアミンは例示した光学活性エチレンジアミン誘導体に限るものでなく光学活性なプロパンジアミン、ブタンジアミン、フェニレンジアミン誘導体を用いることができる。これら光学活性アミン化合物の使用量は遷移金属錯体に対し、モノアミン化合物の場合は1~20当量の範囲であり、好ましくは2~10当量がのぞましく、ジアミン化合物の場合は0.5~10当量で好ましくは1~5当量の範囲である。

【0028】なお、この発明では、液体溶媒として、反応原料、触媒系を可溶化するものであれば適宜なものを用いることができる。例としてトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒、塩化メチレンなどのハロゲン含有炭化水素溶媒、エーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶媒、アセトニトリル、DMF、N-メチルピロリドン、DMSOなどヘテロ原子を含む有機溶媒を用いることができる。生成物がアルコールであることからアルコール系溶媒が好適である。反応基質が溶媒に可溶化しにくい場合は上記溶媒から選択して混合溶媒として用いることができる。

【0029】溶媒の量が反応基質の溶解度および経済性により判断される。2-プロパノールの場合基質濃度は、基質によっては1%以下の低濃度から無溶媒に近い状態で反応を行うことができるが、好ましくは20~50重量%で用いることが望ましい。そして、この発明における水素の圧力は、本触媒系が極めて高活性であることから1気圧で十分であるが、経済性を考慮すると1~200気圧の範囲で、好ましくは3~100気圧の範囲が望ましいが、プロセス全体の経済性を考慮して50気圧以下でも高い活性を維持することも可能である。

【0030】反応温度は経済性を考慮して15 から100で行うことが好ましいが25~40の室温付近で反応を実施することができる。しかしながら本発明に

おいては-30~0の低温でも反応が進行することを特徴としている。反応時間は反応基質濃度、温度、圧力等の反応条件によって異なるが数分から10時間で反応は完結する。実施例で具体的に例示する。

【0031】この発明における反応は反応形式がバッチ式においても連続式においても実施することができる。

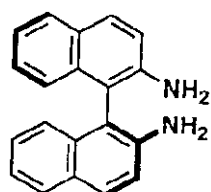
【0032】

【実施例】以下実施例を示し、さらに詳しくこの発明方法について説明する。代表例として用いることのできるジアミン配位子については次の表1に示した。

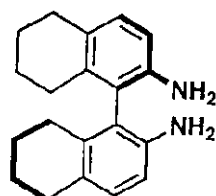
【0033】

【表1】

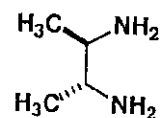
### ジアミン配位子



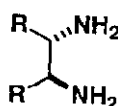
(S)-1



(R)-2

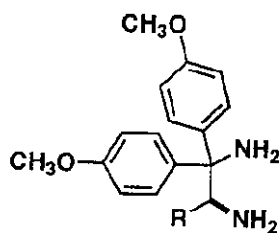


(2R,3R)-3



(S,S)-4: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

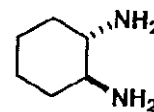
(S,S)-5: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>



(S)-6: R = CH<sub>3</sub>

(S)-7: R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>

(S)-8: R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH



(S,S)-9

### 【0034】実施例1

シュレンク反応管にKOHの0.5M 2-プロパノール溶液(120μL)と(S,S)-ジフェニルエチレンジアミン(8.5mg, 0.04mmol)と2,4-シクロルベンゾフェノン(502mg, 2.0mmol)および15mlの2-プロパノールおよび4mlのトルエンをアルゴン気流下で仕込み、脱気-アルゴン置換を行った後この溶液にさらに[RuCl<sub>2</sub>(p-シメン)]<sub>2</sub>(6.1mg, 0.01mmol)加えて

反応溶液を調製する。この溶液を脱気-アルゴン置換を繰り返し行い、完全に溶解させた後、100mlの金属製オートクレーブに移し水素を40気圧まで圧入することにより反応を開始させた。

【0035】28で4時間攪拌した後、常温にもどし反応化合物を高速液体クロマトグラフィーと<sup>1</sup>H-NMR分析により生成物の同定と反応収率(95%)を求めた。さらに得られた(+)-2,4-シクロルベンズヒドロールの光学純度は光学活性カラムを用い高速液体

クロマトグラフィーにより決定し、45% eeの結果を得た。

#### 実施例2

シュレンク反応管にKOHの0.5M 2-プロパノール溶液(120 $\mu$ L)と(S,S)ジフェニルエチレンジアミン(8.5mg, 0.04mmol)と2,4-ジクロルベンゾフェノン(502mg, 2.0mmol)および15mlの2-プロパノールおよび4mlのトルエンさらに100 $\mu$ LのDMFをアルゴン気流下で仕込み、脱気-アルゴン置換を行った後この溶液にさら

に[RuCl<sub>2</sub>(cod)]<sub>2</sub>(2.8mg, 0.01mmol)を加えて反応溶液を調製する。この溶液を脱気-アルゴン置換を繰り返し行い、完全に溶解させた後、100mlの金属製オートクレーブに移し水素を40気圧まで圧入することにより反応を開始させた。

#### 実施例3

シュレンク反応管にKOHの0.5M 2-プロパノール溶液(120 $\mu$ L)と(S,S)ジフェニルエチレンジアミン(8.5mg, 0.04mmol)とアセトフェノン(601mg, 5.0mmol)および15mlの2-プロパノールおよび4mlのトルエンさらに100 $\mu$ LのDMFをアルゴン気流下で仕込み、脱気-アルゴン置換を行った後この溶液にさら

に[RuCl<sub>2</sub>(cod)]<sub>2</sub>(2.8mg, 0.01mmol)を加えて反応溶液を調製する。この溶液を脱気-アルゴン置換を繰り返し行い、完全に溶解させた後、100mlのガラス製オートクレーブに移し水素を40気圧まで圧入することにより反応を開始させた。

#### 実施例4

シュレンク反応管にKOHの0.5M 2-プロパノール溶液(120 $\mu$ L)と(S,S)ジフェニルエチレンジアミン(8.5mg, 0.04mmol)とアセトフェノン(601mg, 5.0mmol)および15mlの2-プロパノールおよび4mlのトルエンさらに100 $\mu$ Lのピリジンをアルゴン気流下で仕込み、脱気-アルゴン置換を行った後この溶液にさら

に[RuCl<sub>2</sub>(p-シメン)]<sub>2</sub>(6.1mg, 0.01mmol)を加えて反応溶液を調製する。この溶液を脱気-アルゴン置換を繰り返し行い、完全に溶解させた後、100mlのガラス製オートクレーブに移し水素を40気圧まで圧入することにより反応を開始させた。

【0038】28で4時間攪拌した後、常温にもどし反応化合物を高速液体クロマトグラフィーと<sup>1</sup>H-NMR分析により生成物の同定と反応収率(30%)を求めた。さらに得られた(R)-1-フェニルエタノールの光学純度は光学活性カラムを用い高速液体クロマトグラフィーにより決定し、28% eeの結果を得た。

#### 実施例5

シュレンク反応管にKOHの0.5M 2-プロパノール溶液(120 $\mu$ L)と(S,S)ジフェニルエチレンジアミン(8.5mg, 0.04mmol)とアセトフェノン(601mg, 5.0mmol)および15mlの2-プロパノールおよび4mlのトルエンさらに100 $\mu$ LのDMFをアルゴン気流下で仕込み、脱気-アルゴン置換を行った後この溶液にさら

に[RuCl<sub>2</sub>(p-シメン)]<sub>2</sub>(6.1mg, 0.01mmol)を加えて反応溶液を調製する。この溶液を脱気-アルゴン置換を繰り返し行い、完全に溶解させた後、100mlのガラス製オートクレーブに移し水素を40気圧まで圧入することにより反応を開始させた。

#### 実施例6

シュレンク反応管にKOHの0.5M 2-プロパノール溶液(120 $\mu$ L)と(S,S)ジフェニルエチレンジアミン(8.5mg, 0.04mmol)とアセトフェノン(601mg, 5.0mmol)および15mlの2-プロパノールおよび4mlのトルエンをアルゴン気流下で仕込み、脱気-アルゴン置換を行った後この溶液にさら

に[RuCl<sub>2</sub>(p-シメン)]<sub>2</sub>(6.1mg, 0.01mmol)を加えて反応溶液を調製する。この溶液を脱気-アルゴン置換を繰り返し行い、完全に溶解させた後、100mlのガラス製オートクレーブに移し水素を4気圧まで圧入することにより反応を開始させた。

#### 【0040】28

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によ

り、より高純度で高収率での各種光学活性アルコール類の取得が可能となる。また、工業的な触媒の回収におい

ても簡便に行うことができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 7 C 33/46		C 0 7 C 33/46
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0
C 0 7 M 7:00		

(72)発明者 池平 秀行  
京都府向日市上植野町菱田 1 - 5

(72)発明者 村田 邦彦  
愛知県豊田市八草町釜ノ前551 - 2 K S  
マンションD - 20

(72)発明者 碓屋 隆雄  
東京都北区田端 4 - 5 - 5 - 602

(72)発明者 大熊 毅  
愛知県愛知郡長久手町戸田谷1505 ハピテ  
ーション 3 - B

(72)発明者 野依 良治  
愛知県日進市梅森町新田135 - 417