

特開平11 - 189600

(43)公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C07F 15/00		C07F 15/00	A
B01J 31/24		B01J 31/24	Z
C07C 29/145		C07C 29/145	
33/22		33/22	
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300
審査請求 未請求 請求項の数34 O L (全13頁) 最終頁に続く			

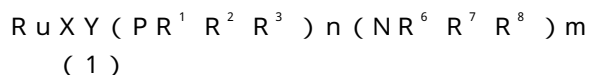
(21)出願番号	特願平9 - 359654	(71)出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
(22)出願日	平成 9 年(1997)12月26日	(71)出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号
		(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号
		(71)出願人	591045677 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町 3 丁目 2 番 8 号
		(74)代理人	弁理士 西澤 利夫 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ルテニウム錯体とこれを触媒とするアルコール化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高収率で選択性良く光学活性アルコール化合物等を製造する。

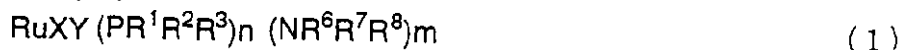
【解決手段】 カルボニル化合物の水素還元触媒用の、単座または二座のホスフィン配位子とともに単座または二座アミン配位子をもつ一般式 1 の新規光学活性ルテニウム錯体、およびこれを用いたカルボニル化合物の水素還元による光学活性ないしアキラルなアルコール化合物の製造方法。



(X、Yは同じでも異なってもよく、水素、ハロゲンやカルボキシル基又は他のアニオン基、R¹、R²、R³は同じでも異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、R¹とR²が一緒に置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよく、nは0～4の整数、R⁶、R⁷、R⁸は同じでも異なってもよく、水素又は置換基を有してもよい炭化水素基、mは0～4の整数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)

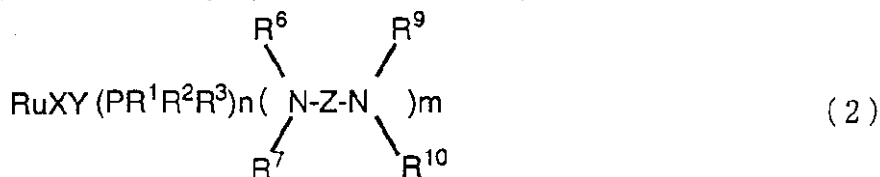


(式中 X、Y は、同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子やカルボキシル基または他のアニオン基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同じであっても異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^1 と R^2 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、 n は 0 から 4

の整数であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、同じかもしくは異なってもよく、水素原子または置換基を有してもよい炭化水素基を示し、 m は 0 から 4 の整数である。) で表わされるルテニウム錯体。

【請求項 2】 一般式 (2)

【化 2】

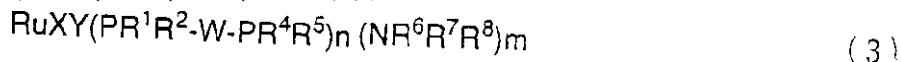


(式中、X、Y は、同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基または他のアニオン基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同じであっても異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^1 と R^2 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、 n は 0 から 4 の整数であり、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} は、同じか

もしくは異なってもよく、水素原子または置換基を有してもよい炭化水素基を示し、Z は、置換基を有してもよい炭化水素基を示し、 m は、0 から 4 の整数である。) で表わされるルテニウム錯体。

【請求項 3】 一般式 (3)

【化 3】

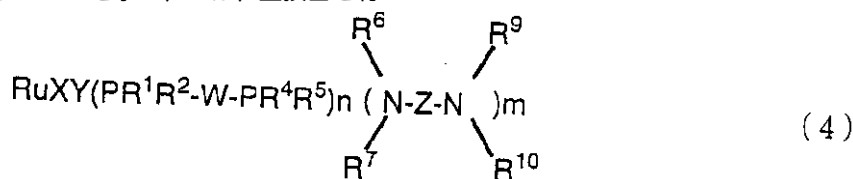


(式中、X、Y は、同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基または他のアニオン基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 は、同じであっても互いに異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^1 と R^2 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、また R^4 と R^5 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、W は、置換基を有し

てもよい炭化水素基であり、 n は 0 から 4 の整数を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、同じかもしくは異なってもよく、水素原子または置換基を有してもよい炭化水素基を示し、 m は、0 から 4 の整数である。) で表わされるルテニウム錯体。

【請求項 4】 一般式 (4)

【化 4】



(式中、X、Y は、同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基または他のアニオン基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 は、同じであっても互いに異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^1 と R^2 が一緒になって置換基を有してもよい炭素環を形成してもよいことを示し、また R^4 と R^5 が一緒になって置換基を有してもよい炭素環を形成してもよいことを示し、W は、置換基を有してもよい炭化水素基を示し、 n は 0 から 4 の整数であり、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} は、同じかもしくは異な

てもよい炭化水素基を示し、Z は、置換基を有してもよい炭化水素基を示し、 m は、0 から 4 の整数である。) で表されるルテニウム錯体。

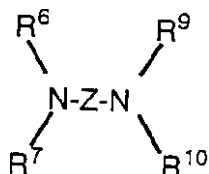
【請求項 5】 $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ が、光学活性基である請求項 1 記載のルテニウム錯体。【請求項 6】 $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ が、光学活性基である請求項 1 記載のルテニウム錯体。【請求項 7】 $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 並びに $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ が、共に光学活性基である請求項 1 記載のルテニウム錯体。【請求項 8】 $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ が、光学活性基である請

3

求項 2 記載のルテニウム錯体。

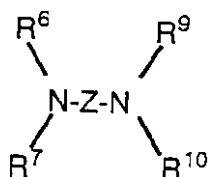
【請求項 9】 次式の基が、光学活性基である請求項 2 記載のルテニウム錯体。

【化 5】



【請求項 10】 $PR^1 R^2 R^3$ と次式の基が、共に光学活性である請求項 2 記載のルテニウム錯体

【化 6】



【請求項 11】 $PR^1 R^2 - W - PR^4 R^5$ が、光学活性基である請求項 3 記載のルテニウム錯体

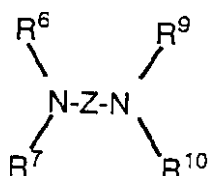
【請求項 12】 $NR^6 R^7 R^8$ が、光学活性基である請求項 3 記載のルテニウム錯体

【請求項 13】 $PR^1 R^2 - W - PR^4 R^5$ 並びに $NR^6 R^7 R^8$ が、共に光学活性基である請求項 3 記載のルテニウム錯体

【請求項 14】 $PR^1 R^2 - W - PR^4 R^5$ が、光学活性基である請求項 4 記載のルテニウム錯体

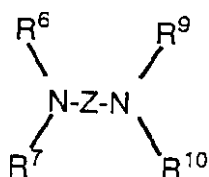
【請求項 15】 次式の基が、光学活性基である請求項 4 記載のルテニウム錯体

【化 7】



【請求項 16】 $PR^1 R^2 - W - PR^4 R^5$ と次式の基が、共に光学活性基である請求項 4 記載のルテニウム錯体

【化 8】



【請求項 17】 請求項 1 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元してアルコール化合物を製造する

4

ことを特徴とするアルコール化合物の製造方法。

【請求項 18】 請求項 2 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元してアルコール化合物を製造することを特徴とするアルコール化合物の製造方法。

【請求項 19】 請求項 3 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元してアルコール化合物を製造することを特徴とするアルコール化合物の製造方法。

10 【請求項 20】 請求項 4 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元してアルコール化合物を製造することを特徴とするアルコール化合物の製造方法。

【請求項 21】 請求項 5 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

20 【請求項 22】 請求項 6 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

【請求項 23】 請求項 7 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

30 【請求項 24】 請求項 8 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

【請求項 25】 請求項 9 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

40 【請求項 26】 請求項 10 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

【請求項 27】 請求項 11 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

50 【請求項 28】 請求項 12 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与

る化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

【請求項 2 9】 請求項 1 3 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

【請求項 3 0】 請求項 1 4 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

【請求項 3 1】 請求項 1 5 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

【請求項 3 2】 請求項 1 6 記載のルテニウム錯体を触媒としてカルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元して光学活性アルコール化合物を製造することを特徴とする光学活性アルコール化合物の製造方法。

【請求項 3 3】 請求項 1 7 ないし 2 0 のいずれかの方法において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩もしくは四級アンモニウム塩との二成分触媒系により還元するアルコール化合物の製造方法。

【請求項 3 4】 請求項 2 1 ないし 3 2 のいずれかの方法において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩もしくは四級アンモニウム塩との二成分触媒系により還元するアルコール化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】この出願の発明は、新規ルテニウム錯体とこれを触媒とするアルコール化合物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、農薬、あるいは多くの汎用化学品の合成中間体等としてのアルコール化合物、そしてまた、アキラル及び光学活性アルコール化合物を製造するのに有用な高効率触媒である新規ルテニウム錯体と、このルテニウム錯体を触媒とするアルコール化合物、アキラル及び光学活性アルコール化合物の製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術とその問題点】これまで、遷移金属錯体は、様々な均一系或いは不均系触媒反応の有効な触媒としての実績を有しているが、カルボニル化合物の高効率かつ高選択的な水素化ないし還元反応のための触媒は開発されていない。均一系触媒を使用してカルボニル化合物類の水素化により対応するアルコール類を製造する方法はこれまでによく知られている。例えば (1) Compre

hensive Organometallic Chemistry, Vol. 4, 9 3 1 頁 (1 9 8 2)、Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel に記載されたルテニウム錯体を用いた方法や、(2) Inorg. Nucl. Chem. Letters, Vol. 1 2, 8 6 5 頁 (1 9 7 6) ; J. Organomet. Chem., Vol. 1 2 9, 2 3 9 頁 (1 9 7 7) ; Chem. Letters, 2 6 1 頁 (1 9 8 2) および Tetrahedron Letters, Vol. 3 5, 4 9 6 3 頁 (1 9 9 4) に記載されたロジウム錯体を用いる方法、(3) J. Am. Chem. Soc., Vol. 1 1 5, 3 3 1 8 頁 (1 9 9 3) に記載されたイリジウム錯体を用いる方法等が知られている。

【 0 0 0 3 】しかしながらこれらの従来の方法は、触媒として用いる金属が比較的高価なロジウム、イリジウム、パラジウム、白金などのいわゆる貴金属錯体触媒であり、しかも水素化活性が低く比較的高温あるいは高い水素圧を必要とするため実用には必ずしも適さないという問題点があった。一方、光学活性アルコールの取得に着目した場合、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。例えば、(1) Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis, 5 6 - 8 2 頁 (1 9 9 4) 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. 9 2, 1 0 5 1 - 1 0 6 9 頁 (1 9 9 2) 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 8 2 2 - 8 3 1 頁 (1 9 8 0) および Advances in Catalysis, Vol. 3 2, 2 1 5 頁 (1 9 8 3) 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 (1 9 8 5) Ed. J. D. Morrison および J. Organomet. Chem, Vol. 3 4 6, 4 1 3 - 4 2 4 頁 (1 9 8 8) 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., Perkin Trans, 1, 2 0 3 9 - 2 0 4 4 頁 (1 9 8 5) および J. Am. Chem. Soc., Vol. 1 0 9, 5 5 5 1 - 5 5 5 3 頁 (1 9 8 7) に記載されてい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. 1 1 7, 2 6 7 5 - 2 6 7 6 頁 (1 9 9 5) に記載されてい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が知られている。

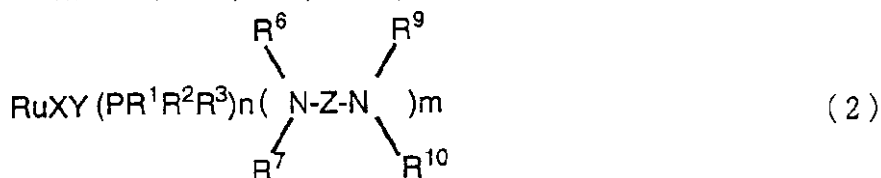
【 0 0 0 4 】しかしながら、酵素を用いる方法は比較的高い光学純度のアルコール類を得ることができるものの反応基質の種類に制約があり、しかも得られるアルコール類の絶対配置も特定のものに限られるという欠点がある。また、遷移金属の不斉水素化触媒による従来の方法の場合には、分子内に官能基を含む、例えばケト酸のような基質に対しては高い選択性で光学活性アルコール類

は製造できるものの、官能基を持たない単純構造のカルボニル化合物の水素化においては反応速度に難点があった。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、ルテニウムホスフィン錯体、ジアミン、及び塩基の3成分を混合して用いており、操作が煩雑であるという難点があった。

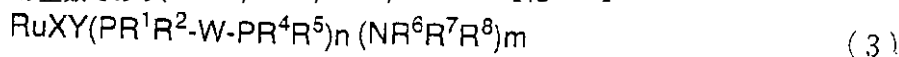
【0005】このため、従来より、アルコール化合物を製造するための、一般性が高く、しかも高活性、かつ、高選択的な触媒と、これを用いてアルコール化合物、ア

$$\text{RuXY}(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_n(\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8)_m$$

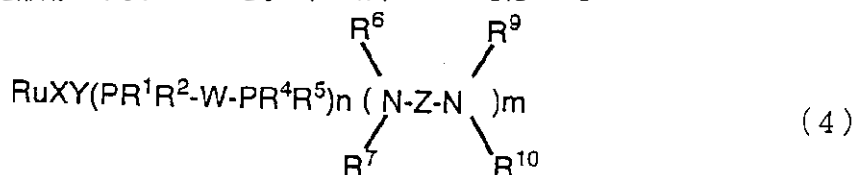
【0008】(式中X、Yは、同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子や、カルボキシル基または他のアニオン基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同じであっても互いに異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^1 と R^2 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、nは0から4の整数であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、



【0010】(式中、X、Yは、同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基または他のアニオン基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同じであっても異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^1 と R^2 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、nは0から4の整数であり、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} は、



【0012】(式中、X、Yは、同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基または他のアニオン基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 は、同じであっても互いに異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^1 と R^2 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、また R^4 と R^5 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、Wは、



【0014】(式中、X、Yは、同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基または他のアニオン基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 は、

ラルキル及び光学活性アルコール化合物を製造するための方法が求められていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記のとおり課題を解決するものとして、次のとよりの新規ルテニウム錯体を提供する。

<1>一般式(1)

【0007】

【化9】

(1)

同じかもしくは異なってもよく、水素原子、または置換基を有してもよい炭化水素基を示し、mは0から4の整数である。)で表わされるルテニウム錯体。

<2>一般式(2)

【0009】

【化10】

R^{10} は、同じかもしくは異なってもよく、水素原子、または置換基を有してもよい炭化水素基を示し、Zは、炭化水素基を示し、mは、0から4の整数である。)で表わされるルテニウム錯体。

<3>一般式(3)

【0011】

【化11】

置換基を有してもよい、炭化水素基を示し、nは、0から4の整数であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、同じかもしくは異なってもよく、水素原子または置換基を有してもよい炭化水素基を示し、mは、0から4の整数である。)で表わされるルテニウム錯体。

<4>一般式(4)

【0013】

【化12】

R^5 は、同じであっても互いに異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^1 と R^2 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいこ

とを示し、また R^4 と R^5 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、Wは、置換基を有してもよい炭化水素基を示し、nは0から4の整数であり、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} は、同じかもしくは異なってもよく、水素原子、または置換基を有してもよい炭化水素基を示し、Zは、置換基を有してもよい炭化水素基を示し、mは、0から4の整数である。)で表わされるルテニウム錯体。

【0015】そしてまた、この出願の発明は、以上のルテニウム錯体、なかでも、一般式(1)(2)(3)(4)において、ホスフィン配位子およびアミン配位子の少なくとも一方が光学活性基であるルテニウム錯体を触媒に用いて、カルボニル化合物を水素あるいは水素を供与する化合物の存在下に還元してアルコール化合物を製造する方法、特に光学活性アルコール化合物を製造する方法をも提供する。

【0016】さらには、この出願の発明は、以上のルテニウム触媒と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩、ないしは四級アンモニウム塩とからなる二成分系の触媒によりアルコール化合物、光学活性アルコール化合物を製造する方法も提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】この出願の発明は以上のとおりの特徴をもつものであるが、以下に詳しくその実施の形態について説明する。まず、この発明の新規ルテニウム錯体を表わす一般式(1)(2)(3)(4)において、符号XおよびYは、同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子やカルボキシル基またはその他のアニオン基を示すが、この場合の、その他のアニオン基としては各種のものであってよく、たとえばアルコキシ基、ヒドロキシ基等が例示される。

【0018】そして、一般式(1)(2)(3)(4)で表わされるこの発明のルテニウム錯体は、ホスフィン配位子とアミン配位子を持つが、このうちのホスフィン配位子は、 $PR^1R^2R^3$ 、および $R^1R^2P-W-PR^4R^5$ で示されている。 $PR^1R^2R^3$ においては、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同じであっても互いに異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^1 と R^2 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、 $R^1R^2P-W-PR^4R^5$ においては、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 は、同じであっても互いに異なってもよく、置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^1 と R^2 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、また R^4 と R^5 が一緒になって置換基を有してもよい炭素鎖環を形成してもよいことを示し、Wは、置換基を有してもよい炭化水素基を示す。

【0019】ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の置換基を有してもよい炭化水素基は、脂肪族、脂環族の飽和または不飽和の炭化水素基、単環または多環の

芳香族もしくは芳香脂肪族の炭化水素、あるいは置換基をもつこれら炭化水素基の各種のものであってよい。たとえばアルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、フェニル、ナフチル、フェニルアルキル等の炭化水素基と、これら炭化水素基に、さらにアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、エステル、アシルオキシ、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ基等の許容される各種の置換基を有するものうちから選択されるものである。

10 【0020】そして、 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 が環を形成する場合には、 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 は、結合して炭素鎖を形成し、この炭素鎖上にアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、エステル、アシルオキシ、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ基等の許容される各種の置換基をもつものから選択される。Wについては、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 の各種の炭化水素基のうちから2価基を構成するものとして適宜に選ばれて2座ホスフィン配位子を形成する。

20 【0021】一般式 $PR^1R^2R^3$ で表される単座ホスフィン配位子の例としては、たとえば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィンなどの三級ホスフィンが好適なものとして例示される。さらに $R^1R^2R^3$ が三種とも異なる置換基からなる光学活性ホスフィン配位子、もしくは少なくとも一つの基が光学活性基である光学活性ホスフィン配位子を用いてもよい。

30 【0022】一般式 $R^1R^2P-W-PR^4R^5$ で表される2座ホスフィン配位子の例としては、ビスジフェニルホスフィノメタン、ビスジフェニルホスフィノエタン、ビスジフェニルホスフィノプロパン、ビスジフェニルホスフィノブタン、ビスジメチルホスフィノエタン、ビスジメチルホスフィノプロパンなどの2座配位の3級ホスフィン化合物等が好適なものとして例示される。さらに、光学活性2座ホスフィン配位子の例としては、例えば、BINAP: 2, 2 -ビス-(ジフェニルホスフィノ)-1, 1 -ピナフチル、およびBINAPのナフチル環にアルキル基やアリール基等の置換基をもつBINAP誘導体、たとえばH。BINAP、BINAPのリン原子上の1個のベンゼン環にアルキル基置換基を1~5個有するBINAP誘導体、たとえば、Tol-BINAP: 2, 2 -ビス-(ジ-p-トリルホスフィノ)-1, 1 -ピナフチル、キシリル-BINAP: 2, 2 -ビス〔ビス(3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィノ〕-1, 1 -ピナフチルさらにフッ素置換基をもつBINAP誘導体、BICHEP: 2, 2 -ビス-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-6, 6 -ジメチル-1, 1 -ピフェニル、BPPFA: 1 -〔1, 2 -ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロ

セニル) エチルジアミン、CHIRAPHOS : 2, 3 - ビス - (ジフェニルホスフィノ) ブタン、CYCPHOS : 1 - シクロヘキシル - 1, 2 - ビス - (ジフェニルホスフィノ) エタン、DEGPPOS : 1 - 置換 - 3, 4 - ビス - (ジフェニルホスフィノ) ピロリジン、DIOF : 2, 3 - O - イソプロピリデン - 2, 3 - ジヒドロキシ - 1, 4 - ビス - (ジフェニルホスフィノ) ブタン、DIPAMP : 1, 2 - ビス [(O - メトキシフェニル) フェニルホスフィノ] エタン、DuPHOS : (置換 - 1, 2 - ビス (ホスホラノ) ベンゼン)、NORPHOS : 5, 6 - ビス - (ジフェニルホスフィノ) - 2 - ノルボルネン、PNNP : N, N - ビス - (ジフェニルホスフィノ) - N, N - ビス [1 - フェニルエチル] エチレンジアミン、PROPHOS : 1, 2 - ビス - (ジフェニルホスフィノ) プロパン、SKEWPHOS : 2, 4 - ビス - (ジフェニルホスフィノ) ペンタンなどが挙げられる。もちろんこの発明に用いることのできるホスフィン配位子はこれらに何ら限定されるものではない。

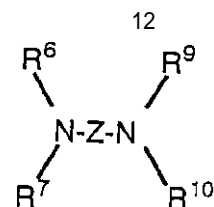
【0023】一般式(1)、(2)、(3)、(4)で表されるルテニウム錯体のアミン配位子においては、 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} は、同じかもしくは異なっているとしてもよく、水素原子、または置換基を有してもよい炭化水素基を示し、Z は、置換基を有してもよい炭化水素基から選ばれる基を示す。ここで、置換基を有してもよい炭化水素基は、前記の R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 と同様のもののうちから適宜に選択されたものであってよい。

【0024】一般式 $NR^6 R^7 R^8$ で表されるモノアミン配位子としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、フェニルエチルアミン、ピペリジン、ピペラジンなどのモノアミン化合物が例示され、さらに、光学活性モノアミン配位子としては、光学活性フェニルエチルアミン、ナフチルエチルアミン、シクロヘキシルエチルアミン、シクロヘブチルエチレンジアミン等の光学活性モノアミン化合物を例示することができる。

【0025】また、次式

【0026】

【化13】



【0027】で表わされるジアミン配位子としては、メチレンジアミン、エチレンジアミン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 4 - ジアミノブタン、2, 3 - ジアミノブタン、1, 2 - シクロペンタンジアミン、1, 2 - シクロヘキサジアミン、N - メチルエチレンジアミン、N, N - ジメチルエチレンジアミン、N, N, N - トリメチルエチレンジアミン、N, N, N, N - テトラメチルエチレンジアミン、o - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミンなどが例示される。また、光学活性ジアミン化合物も用いることもできる。例えば光学活性 1, 2 - ジフェニルエチレンジアミン、1, 2 - シクロヘキサジアミン、1, 2 - シクロヘブタンジアミン、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を例示することができる。

【0028】さらに用いることのできる光学活性ジアミン化合物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、シクロヘキサジアミン誘導体等を用いることができる。一般式(1)、(2)、(3)、(4)で表されるルテニウム錯体の合成は、ホスフィン配位子、およびアミン配位子を順に、もしくは逆の順で、または、同時に、原料であるルテニウム錯体と反応することにより合成することができる。

【0029】錯体合成のための出発物質であるルテニウム錯体には、0 価、1 価、2 価、3 価及び、さらに高原子価の錯体を用いることができる。0 価、及び 1 価のルテニウム錯体を用いた場合には、最終段階までにルテニウムの酸化が必要である。2 価の錯体を用いた場合には、ルテニウム錯体とホスフィン配位子、及び、アミン配位子を順次もしくは逆の順で、または、同時に反応することにより合成できる。3 価、及び 4 価以上のルテニウム錯体を出発原料に用いた場合には、最終段階まで

に、ルテニウム原子の還元が必要である。

【 0 0 3 0 】出発原料となるルテニウム錯体としては、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、ビス (メチルアリル) ルテニウム (シクロオクタジエン) 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) 〕二核体、〔 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、また、シクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム等のホスフィンが配位した錯体等が用いられる。さらには、上記の中性ルテニウム錯体以外にも、〔 クロロルテニウム (B I N A P) (ベンゼン) 〕クロライド、(クロロルテニウム (B I N A P) (p - シメン)) クロライド等のカチオン性ルテニウム錯体 [J. Org. Chem., 5 9 , 3 0 6 4 (1 9 9 4)]、また、アニオン性錯体も用いることができる。この他、ホスフィン配位子、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 II 7 巻 2 9 4 - 2 9 6 ページ (PERGAMON) 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。

【 0 0 3 1 】 3 価のルテニウム錯体を出発原料として用いる場合には、たとえば、ハロゲン化ルテニウム(III) を過剰のホスフィンと反応することにより、ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を合成することができる。次いで、得られたホスフィン - ルテニウムハライド錯体を、アミンと反応する事により、目的とするアミン - ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を得ることができる。例えば、この合成については一例だけ文献 (J. Mol. Catal., 1 5 , 2 9 7 (1 9 8 2)) に記述がある。

【 0 0 3 2 】すなわち、Inorg. Synth., vol 1 2 , 2 3 7 (1 9 7 0) 記載の方法により合成された $RuCl_2 (PPh_3)_3$ を、ベンゼン中、エチレンジアミンと反応させて、 $RuCl_2 (PPh_3)_2 (en)$ が得られている (ただし、収率の記載はない)。ただ、この方法では、反応系が不均一系であり、未反応の原料が残存する傾向が見られる。一方、反応溶媒を塩化メチレン、クロロホルム等の溶媒に変更する場合には、反応を均一状態で行うことができ、操作性が向上する。

【 0 0 3 3 】ハロゲン化ルテニウムとホスフィン配位子との反応は、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中、反応温度 - 1 0 0 から 2 0 0 の間で行われ、ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を得ることができる。

【 0 0 3 4 】得られたホスフィン - ルテニウムハライド錯体とアミン配位子との反応は、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中、反応温度 - 1 0 0 から 2 0 0 の間で行われアミン - ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を得ることができる。

【 0 0 3 5 】さらに、得られたアミン - ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を、水素化、または、水素移動型還元反応条件にて水素化することにより、アミン - ホスフィン - ルテニウムヒドリド錯体を得ることができる。たとえば、アミン - ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を、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中、反応温度 - 1 0 0 から 2 0 0 の間で、水素、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の金属水素化物、臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化プロピルマグネシウム、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム等の有機金属化合物または、KOH、 $KOCH_3$ 、 $KOCH(CH_3)_2$ 、 $KC_{10}H_8$ 、LiOH、 $LiOCH_3$ 、 $LiOCH(CH_3)_2$ 等のアルカリ、アルカリ土類金属の塩あるいは 4 級アンモニウム塩等と反応することで、アミン - ホスフィン - ルテニウムヒドリド錯体を得ることができる。

【 0 0 3 6 】また、最初に、ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を、ホスフィン - ルテニウムヒドリド錯体に変換した後、アミンと反応してアミン - ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を得ることができる。たとえば、 $RuCl_2 (PPh_3)_3$ を、 $RuH_2 (PPh_3)_3$ に変換後、en と反応し $RuH_2 (en) (PPh_3)_3$ を得ることができる。ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を、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中、反応温度 - 1 0 0 から 2 0 0 の間で、水素、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の金属水素化物、臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化プロピルマグネシウム、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム等の有機金属化合物または、KOH、KOC₂H₅、KOCH(CH₃)₂、KC₁₀H₈、LiOH、LiOCH₃、LiOCH(CH₃)₂ 等のアルカリ、アルカリ土類金属の塩あるいは4級アンモニウム塩等と反応することで、ホスフィン - ルテニウムヒドリド錯体を得ることができる。

【0037】得られたホスフィン - ルテニウムヒドリド錯体とアミン配位子の反応は、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中、反応温度 - 1 0 0 から 2 0 0 の間で行われ、アミン - ホスフィン - ルテニウムヒドリド錯体を得ることができる。

【0038】一方、最初から2価のルテニウム錯体を用い、これと、ホスフィン配位子、アミン配位子を順次、もしくは逆の順で、又は、同時に、反応する方法も用いられる。一例として、〔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、ビス(メチルアリル)ルテニウム(シクロオクタジエン)等のジエンが配位したルテニウム化合物、または、〔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)〕二核体、〔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、また、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等のホスフィンが配位した錯体を、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中、反応温度 - 1 0 0 から 2 0 0 の間で、ホスフィン配位子と反応し、ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を得ることができる。

【0039】得られたホスフィン - ルテニウムハライド

錯体とアミン配位子の反応は、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中、反応温度 - 1 0 0 から 2 0 0 の間で反応し、アミン - ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を得ることができる。また、同様の条件で、〔クロロルテニウム(BINA P)(ベンゼン)〕クロライド等のカチオン性ルテニウム錯体をアミン配位子と反応させてアミン - ホスフィン - ルテニウムハライド錯体を得ることができる。

【0040】得られたアミン - ホスフィン - ルテニウムハライド錯体は、前記の方法と同様にして、アミン - ホスフィン - ルテニウムヒドリド錯体に変換することができる。たとえば以上のようにして合成される一般式

(1)(2)(3)(4)で表されるルテニウム錯体を水素化触媒として用いる場合、その使用量は反応容器や経済性によって異なるが反応基質であるカルボニル化合物に対して1/100~1/1,000,000用いることができ、好ましくは1/500~1/100,000の範囲でとする。一般式(1)(2)(3)(4)で表されるルテニウム錯体は、X, Yが水素の場合は、塩基を添加することなしに、カルボニル化合物と混合後、水素圧をかけるか、または、水素供与体の存在下に攪拌する。これにより、カルボニル化合物の水素化を行うことができる。触媒に対してカルボニル化合物を大過剰に用いた場合には、塩基を展開した方が望ましい場合もある。一方、X, Yが、水素以外の基である場合には、塩基存在下、カルボニル化合物と混合後、水素圧をかけるか、または、水素供与剤の存在下に攪拌することにより、カルボニル化合物の水素化を行うことが有効でもある。

【0041】添加する塩基の量は、アミン - ホスフィン - ルテニウム錯体に対し、0.5 - 100当量、好ましくは、2 - 40当量である。塩基の種類としては、KOH、KOCH₃、KOCH(CH₃)₂、KC₁₀H₈、LiOH、LiOCH₃、LiOCH(CH₃)₂ 等のアルカリ、アルカリ土類金属の塩あるいは4級アンモニウム塩等が用いられる。また、アミン - ホスフィンルテニウムヒドリド体を発生させるものであれば、塩基に限定されることはなく、例えば、水素、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の金属水素化物、臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化プロピルマグネシウム、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム等の有機金属化合物も用いることができる。

【0042】溶媒としては、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。反応生成物がアルコール化合物であることから、アルコール系溶媒がより好適でもある。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。溶媒の量は反応基質の溶解度および経済性により判断される。たとえば、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、通常は、20 ~ 50重量%で用いることが望ましい。

【0043】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。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もできる。ただ、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もいる。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1日で反応は完結する。実施例で具体的に例示する。

【0044】この発明におけるカルボニル化合物の水素化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。以下実施例を示し、さらに詳しくこの発明の方法について説明する。もちろん、この発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、下記の実施例においては、反応はすべてアルゴンガスまたは窒素ガス等の不活性ガス雰囲気で行った。また、反応に使用した溶媒は乾燥、脱気したものをを用いた。カルボニル化合物の水素化の反応は、オートクレーブ中、水素を加圧して行った。

【0045】

【実施例】実施例1

実験化学講座18巻 261ページ(日本化学会編 丸善株式会社発行)の方法に従い、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ を合成した。塩化メチレン中、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ とエチレンジアミン(enと略記)を反応させて、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{en})$ を得た。収率63%

次いで、アルゴン置換した50mlシュレンクに、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{en})(225\text{mg}, 0.30\text{mmol})$ 、 $\text{KOt-Bu}(66\text{mg}, 0.59\text{mmol})$

1)、2 - プロパノール5ml、トルエン5mlを仕込んだ。脱気後、2時間攪拌、次いで、濃縮した。トルエン10mlで抽出、トルエン層を濾過した後、濃縮し、オレンジ - 赤色の化合物53mgを得た。この化合物は2種の異性体からなり、それぞれのH - NMR, ^31P - NMRスペクトルは、以下の様である。それぞれは、ジヒドリド錯体 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{en})$ の構造異性体であった。

異性体1: H - NMR (C_6D_6) - 15.81 (d t, $J = 5.8\text{Hz}, 23.9\text{Hz}$), - 6.22 (dd, $J = 5.9\text{Hz}, 33.7\text{Hz}, 8.7\text{Hz}$), 1.35, 1.49, 1.54, 1.78, 2.02, 2.36, 6.96, 7.05, 7.76

^31P - NMR (C_6D_6) 56.4, 57.7, 84.2

異性体1は、cis - ジヒドリド - cis - ビス(トリフェニルホスフィン)(エチレンジアミン)ルテニウムであることが、推定された。

異性体2: H - NMR (C_6D_6) - 18.36 (t, $J = 26.9\text{Hz}$), 1.35, 1.50, 1.75, 2.00, 2.30, 7.03, 7.15, 8.08,

^31P - NMR (C_6D_6) 66, 6ppm

異性体2は、X線構造解析の結果から、cis - ジヒドリド - trans - ビス(トリフェニルホスフィン)(エチレンジアミン)ルテニウムであることが確認された。

実施例2

Org.Synth., 71, 1(1993)の方法に従い、 $\{\text{RuCl}_2(\text{S})\text{-Binap}\}(\text{dmf})_n$ (dmfは、ジメチルホルムアミドの略である。)を合成した。

【0046】次いで、アルゴン置換した100mlシュレンクに、 $\{\text{RuCl}_2(\text{S})\text{-Binap}\}(\text{dmf})_n(524\text{mg}, 0.52\text{mmol})$ 、(S, S) - ジフェニルエチレンジアミン(以下、DPENと略記する)(0.117mg, 0.55mmol)、ジメチルホルムアミド15mlを仕込んだ。脱気後、一晚、室温で攪拌した。-50に冷却し、析出した固体を、トルエン/ヘキサンから再結晶し、(S) - Binap $\text{RuCl}_2(\text{S}, \text{S})\text{-DPEN}$ 361mgを得た。

【0047】この化合物は ^31P - NMR (C_6D_6) 上、47.4ppmにシングレットが観測された。

実施例3

アルゴン置換した50mlシュレンクに、(S) - Binap $\text{RuCl}_2(\text{S}, \text{S})\text{-DPEN}(229\text{mg}, 0.227\text{mmol})$ 、 $\text{KOt-Bu}(80\text{mg}, 0.713\text{mmol})$ 、2 - プロパノール10ml、トルエン10mlを仕込んだ。脱気後、一晚攪拌、次いで、濃縮した。トルエン20mlで抽出、液層を濾過し

た後、濃縮し、濃赤色の化合物 130mg を得た。この粉末は、H-NMR (C₆D₆) 上、-11.9ppm、-12.6ppm、及び -15.3ppm にヒドリドに帰属されるシグナルを与えた。

実施例 4

{RuCl₂(S)-Binap}(dmf)_n に変えて {RuCl₂(R)-Binap}(dmf)_n を、(S,S)-DPEN に変えて (R,R)-DPEN を用いた以外は、実施例 2 と同様に反応を行い、(R)-Binap RuCl₂(R,R)-DEPN を 350

mg 得た。
【0048】この化合物は、P³¹-NMR (C₆D₆) 上、47.4ppm にシングレットが観測された。

実施例 5

アルゴン置換した 50ml シュレンクに、(R)-Binap RuCl₂(R,R)-DPEN (300mg, 0.298mmol)、KOt-Bu (85mg, 0.745mmol)、2-プロパノール 10ml、トルエン 10ml を仕込んだ。脱気後、一晚攪拌、次いで、濃縮した。トルエン 20ml で抽出、液層を濾過した後、濃縮し、濃赤色の化合物 100mg を得た。

実施例 6

(S,S)-DPEN に変えて (R,R)-DPEN を用いた以外は、実施例 2 と同様に反応を行い、(S)-Binap RuCl₂(R,R)-DPEN 320mg を得た。

【0049】H-NMR (C₆D₆) 3.03 (d, 2H), 4.40 (m, 2H), 4.70 (m, 2H), 6.4-7.7 (m), 7.43, 7.72, 8.20, 8.47, 8.70

この化合物は、P³¹-NMR (C₆D₆) 上、46.9ppm にシングレットが観測された。

実施例 7

アルゴン置換した 50ml シュレンクに、(S)-Binap RuCl₂(R,R)-DPEN (381mg, 0.378mmol)、KOt-Bu (112mg, 0.998mmol)、2-プロパノール 10ml、トルエン 30ml を仕込んだ。脱気後、一晚攪拌、次いで、濃縮した。ヘキサン ml、トルエン 60ml で抽出、液層を濾過した後、濃縮し、濃赤色の化合物 190mg を得た。この化合物は、H-NMR (C₆D₆) 上、-14.2ppm、-14.5ppm、及び -19.0ppm にヒドリドに帰属されるシグナルを与えた。

実施例 8

{RuCl₂(S)-Binap}(dmf)_n に変えて {RuCl₂(R)-tol-Binap}(dmf)_n を、また、(S,S)-DPEN に変えて (R,R)-DPEN を用いた以外は、実施例 2 と同様に反応を行い、(R)-tol-Binap RuCl

₂(R,R)-DPEN を 360mg 得た。

【0050】H-NMR (C₆D₆) 0.54, 1.69, 1.86, 3.30, 3.46, 4.55, 6.39, 6.72, 6.96, 7.40, 7.75, 8.37, 8.67, 8.77,

³¹P (C₆D₆) 46.21ppm

この錯体は、X線構造解析から、目的とする錯体であり、塩素基がトランスに配位した構造であることが確認された。

10 実施例 9

{RuCl₂(S)-Binap}(dmf)_n に変えて {RuCl₂(R)-tol-Binap}(dmf)_n を用いた以外は、実施例 2 と同様に反応を行い、(R)-tol-Binap RuCl₂(S,S)-DPEN 370mg を得た。

【0051】H-NMR (C₆D₆) 0.47, 1.69, 1.80, 3.10, 4.40, 6.44, 6.62, 6.74, 6.93, 7.38, 7.72, 8.09, 8.44, 8.53,

³¹P (C₆D₆) 45.51

この錯体は、X線構造解析から、目的とする錯体であり、塩素基がトランスに配位した構造であることが確認された。

実施例 10

J.Chem.Soc., Chem. Commun., 992 (1985) の方法に従い、{RuCl₂(COD)}_n (COD は、1,5-シクロオクタジエンの略である。) と (S)-Binap を反応させ、{(S)-Binap}₂Ru₂Cl₄·Et₃N のトルエン溶液を得た。これを精製せずに、このまま、次の反応に用いた。

30

【0052】すなわち、アルゴン置換した 200ml シュレンク中に {(S)-Binap}₂Ru₂Cl₄·Et₃N のトルエン溶液 80ml (1.98mmol) を仕込み、これに、トルエン 10ml に溶解した (R,R)-DPEN (462mg, 2.718mmol) を添加した。80 で 2 時間攪拌した後、室温まで冷却した。濃縮後、トルエン/ヘキサンから再結晶し、(S)-Binap RuCl₂(R,R)-DPEN 1200mg を得た。

40 【0053】H-NMR、P-NMR は、実施例 6 で得られた錯体のスペクトルと一致した。

実施例 11

RuCl₂(PPh₃)₂(en) (7.6mg, 0.01mmol) と KOH (0.02mmol) と アセトフェノン (60mg, 5.0mmol) を 3ml の 2-プロパノールに溶解させ脱気し、アルゴン置換した後 100ml のガラス製オートクレーブに全量に移した後水素を所定圧 (3気圧) まで仕込み反応を開始した。反応液を 30 分間攪拌の後、反応圧力を常圧にもどした。反応液のガスクロマトグラフィーおよび NMR により生成

50

物であるフェネチルアルコールの同定と定量を行った。反応基質はすべて消費され、生成物の収率は99%以上であった。

実施例 12

$RuH_2(PPh_3)_2(en)$ (17.2 mg, 0.025 mmol) とアセトフェノン (600 mg, 5.0 mmol) を 3 ml の 2 - プロパノールに溶解させ脱気しアルゴン置換した後 100 ml のガラス製オートクレーブに全量に移した後水素を所定圧 (3 気圧) まで仕込み反応を開始した。反応液を 30 分間攪拌の後、反応圧力を常圧にもどし反応液のガスクロマトグラフィーおよび NMR により生成物であるフェネチルアルコールの同定と定量を行った。反応基質はすべて消費され、生成物の収率は 99% 以上であった。

実施例 13

(S) - Binap $RuCl_2(S,S)$ - DPEN (12.2 mg, 0.0121 mmol)、KO - t - Bu (11.5 mg, 0.102 mmol) を 5 ml の 2 - プロパノールに溶解、脱気アルゴン置換した後、100 ml のガラス製オートクレーブに全量に移した。30 分攪拌した後、2 - プロパノール 5 ml に溶解したアセトフェノン (600 mg, 5.0 mmol) を添加し、脱気後、水素を所定圧 (3 気圧) まで仕込み反応を開始した。反応液を 50 分間攪拌の後、反応圧力を常圧にもどし反応液のガスクロマトグラフィーおよび NMR により生成物であるフェネチルアルコールの同定と定量を行った。反応基質はすべて消費され、生成物の収率は 99% 以上であった。また、光学活性カラムを用いる生成物の分析から、得られたフェネチルアルコールは、(R) - 体が 81.7% ee で生成していた。

実施例 14

実施例 3 で得た (S) - Binap $RuH_2(S,S)$ - DPEN (25.9 mg, 0.0276 mmol)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 07 M 7:00

識別記号

F I

(71) 出願人 000169466
高砂香料工業株式会社
東京都大田区蒲田五丁目 37 番 1 号
(71) 出願人 000004307
日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号
(71) 出願人 000002934
武田薬品工業株式会社
大阪府大阪市中央区道修町四丁目 1 番 1 号

22
1) とアセトフェノン (600 mg, 5.0 mmol) を 3 ml の 2 - プロパノールに溶解させて脱気し、アルゴン置換した後 100 ml のガラス製オートクレーブに全量に移した後水素を所定圧 (3 気圧) まで仕込み反応を開始した。反応液を 40 分間攪拌の後、反応圧力を常圧にもどした。反応液のガスクロマトグラフィーおよび NMR により生成物であるフェネチルアルコールの同定と定量を行った。反応基質はすべて消費され、生成物の収率は 99% 以上であった。また、光学活性カラムを用いる生成物の分析から、得られたフェネチルアルコールは、(R) - 体が 81.3% ee で生成していた。

実施例 15

実施例 5 で得た (R) - Binap $RuH_2(R,R)$ - DPEN (23.0 mg, 0.0245 mmol)、KO - t - Bu (82 mg, 0.73 mmol)、アセトフェノン (16.86 g, 0.140 mol) を 35 ml の 2 - プロパノールに溶解させて脱気し、アルゴン置換した後 200 ml のガラス製オートクレーブに全量に移した後水素を所定圧 (3 気圧) まで仕込み反応を開始した。水素圧が常時 3 気圧になる様に、水素を供給した。反応液を 1 日攪拌した後、反応圧力を常圧にもどした。反応液のガスクロマトグラフィーおよび NMR により生成物であるフェネチルアルコールの同定と定量を行った。反応基質はすべて消費され、生成物の収率は 99% 以上であった。また、光学活性カラムを用いる生成物の分析から、得られたフェネチルアルコールは、(S) - 体が 83.3% ee で生成していた。

【0054】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明のルテニウム錯体を触媒とすることによって、高収率、高選択率でアルコール化合物を得ることができる。特に、この発明の方法で、高効率で光学活性アルコール化合物を得ることができる。

(72) 発明者 碓屋 隆雄
東京都北区田端 4 - 5 - 5 - 602
(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 清藤 信夫
神奈川県横浜市旭区本村町 95 - 14 第 3 コ
ーポレーション 202

(72)発明者 大岡 浩仁
神奈川県小田原市国府津2107 ベルヴェデ
ーレ302

(72)発明者 橋口 昌平
大阪府豊中市中桜塚 1 - 10 - 17

(72)発明者 大熊 毅
愛知県愛知郡長久手町戸田谷1505 ハビテ
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