(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/147944 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 303/40 (2006.01) *C07C 311/05* (2006.01)
C07C 309/73 (2006.01) *C07C 311/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061445

(22) 国際出願日: 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-101528 2011 年 4 月 28 日(28.04.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 高砂香料工業株式会社(TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1448721 東京都大田区蒲田五丁目３７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 峠 太一郎 (TOUGE Taichiro) [JP/JP]; 〒2540073 神奈川県平塚市西八幡一丁目４番１１号 高砂香料工業株式会社 研究開発本部内 Kanagawa (JP). 袴田 智彦 (HAKAMATA Tomohiko) [JP/JP]; 〒2540073 神奈川県平塚市西八幡一丁目４番１１号 高砂香料工業株式会社 研究開発本部内 Kanagawa (JP). 奈良 秀樹(NARA Hideki) [JP/JP]; 〒2540073 神奈川県平塚市西八幡一丁目４番１１号 高砂香料工業株式会社 研究開発本部内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 辻居 幸一, 外(TSUJII Koichi et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内３丁目３番１号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

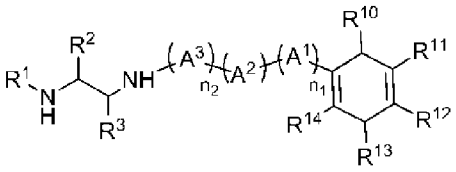
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

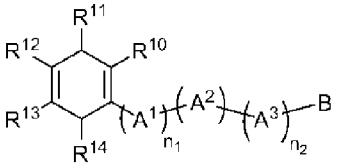
[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING DIAMINE COMPOUND

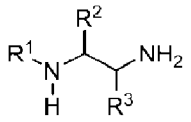
(54) 発明の名称 : ジアミン化合物の製造方法



(1)



(2)



(3)

(57) **Abstract**: The present invention provides a method for producing a compound represented by general formula (1) (wherein R^1, R^2, R^3, R^{10}-R^{14}, A^1-A^3, n_1 and n_2 are as defined in the description), which is characterized by reacting a compound represented by general formula (2) (wherein R^{10}-R^{14}, A^1-A^3, n_1, n_2 and B are as defined in the description) with a diamine compound represented by general formula (3) (wherein R^1-R^3 are as defined in the description). The present invention is a method for producing a diamine compound, which is useful for the formation of a ruthenium-diamine complex, under mild conditions, said method being able to be put in industrial practice.

(57) 要約: 本発明は、下記一般式（１）：（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[10]からＲ[14]、Ａ[1]からＡ[3]、ｎ[1]及びｎ[2]は明細書で定義されたものと同じである。）で表される化合物の製造方法であって、下記一般式（２）：（式中、Ｒ[10]からＲ[14]、Ａ[1]からＡ[3]、ｎ[1]、ｎ[2]及びＢは明細書で定義されたものと同じである。）で表される化合物と、下記一般式（３）：（式中、Ｒ[1]からＲ[3]は明細書で定義されたものと同じである。）で表されるジアミン化合物とを反応させることを特徴とする前記製造方法を提供する。本発明は、温和な条件で、工業的にも実施可能な、ルテニウム－ジアミン錯体の形成に有用なジアミン化合物の製造方法である。

WO 2012/147944 A1

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ジアミン化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、不斉還元触媒として重要なルテニウムージアミン錯体の形成に有用なジアミン化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 不斉還元をはじめとする多くの不斉反応が開発され、光学活性なホスフィン配位子をもつ不斉金属錯体を用いる不斉反応が数多く報告されている。一方、例えばルテニウム、ロジウム、イリジウムなどの遷移金属に光学活性な窒素化合物を配位させた錯体が、不斉合成反応の触媒として優れた性能を有するという報告も数多くされている。そして、これらの触媒の性能を高めるために、種々の光学活性な窒素化合物が数多く開発されてきた（非特許文献１、２、３、４など）。その中で、Ｍ．Ｗｉｌｌｓらは、ジアミン部分とルテニウム錯体に配位する芳香環（アレーン）部位とを炭素鎖で繋いだ錯体が従来の触媒より高い活性を示すことを報告している（非特許文献５、６、７、８、９、１０など）。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Chem Rev. (1992) p. 1051

非特許文献2：J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) p. 7562

非特許文献3：J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) p. 2521

非特許文献4：J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) p. 4916

非特許文献5：J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) p. 7318

非特許文献6：J. Org. Chem. 71 (2006) p. 7035

非特許文献7：Org. Biomol. Chem. 5 (2007) p. 1093

非特許文献8：Org. Lett. 9 (2007) p. 4659

非特許文献9：J. Organometallic. Chem. 693 (2008) p. 3527

非特許文献10：Dalton. Trans. 39 (2010) p. 1395

発明の概要

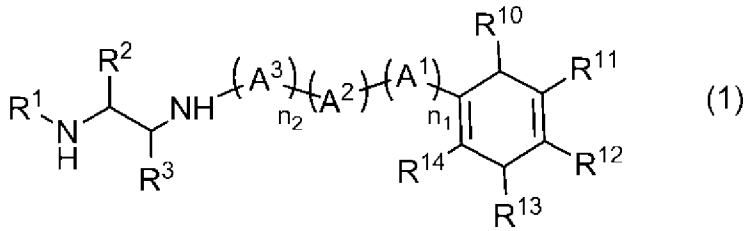
[0004] しかし、これらの錯体は、芳香環をもつアルコールに対しバーチ（Ｂｉｒｃｈ）還元を行い、続いて－８０℃の低温下でアルデヒドに変換し、その後発火性のＮａＢＨ$_4$やＬｉＡｌＨ$_4$を用いて合成するというような危険な工程を経て製造され、しかもその収率が低いといった問題があった。

[0005] 上記課題を解決するために、本発明者らは、温和な条件で、工業的にも実施可能な製造方法を開発した。

すなわち、本発明は以下の内容を含むものである。

［１］下記一般式（１）：

[化1]

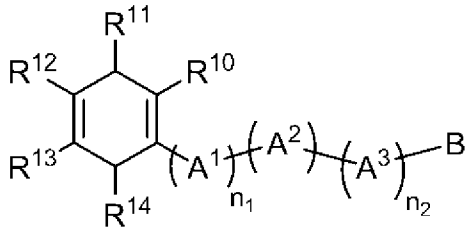


(1)

（式中、Ｒ^{1}は炭素数１～１０のアルキル基；ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１０のアルカンスルホニル基；炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアレーンスルホニル基；総炭素数２～１１のアルコキシカルボニル基；又は炭素数１～１０のアルキル基で置換されていてもよいベンゾイル基を示し、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、それぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基；炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基；又は炭素数３～８のシクロアルキル基を示すか、又はＲ^{2}及びＲ^{3}は一緒になって環を形成してもよく、Ｒ^{10}からＲ^{14}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基又は３置換アルキルシリル基を示し、Ａ^{1}及びＡ^{3}はメチレンを示し、Ａ^{2}は酸素原子又はメチレンを示し、ｎ$_1$及びｎ$_2$は、それぞれ独立して、１～３である。）

で表される化合物の製造方法であって、下記一般式（２）：

[化2]

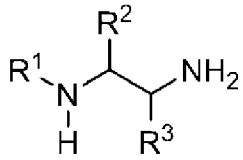


(2)

（式中、R^{10}からR^{14}、A^1からA^3、n_1及びn_2は一般式（１）で定義されたものと同じであり、Ｂはハロゲン原子、アルカンスルホニルオキシ基又はアレーンスルホニルオキシ基を示す。）

で表される化合物と、下記一般式（３）：

[化3]



(3)

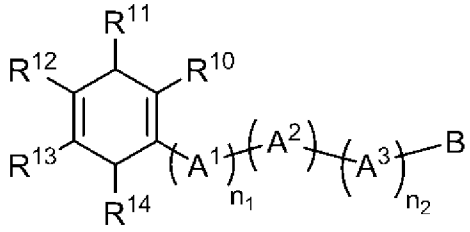
（式中、R^1からR^3は一般式（１）で定義されたものと同じである。）

で表されるジアミン化合物とを反応させることを特徴とする前記製造方法。

[0006] ［２］一般式（２）で表される化合物と、一般式（３）で表されるジアミン化合物とを、１００℃から２００℃の温度で反応させる前記［１］に記載の製造方法。

[0007] ［３］下記一般式（２）：

[化4]



(2)

（式中、R^{10}からR^{14}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基又は３置換アルキルシリル基を示

し、A^1及びA^3はメチレンを示し、A^2は酸素原子又はメチレンを示し、Ｂはハロゲン原子、アルカンスルホニルオキシ基又はアレーンスルホニルオキシ基を示し、n_1及びn_2は、それぞれ独立して、１～３である。）

で表される化合物。

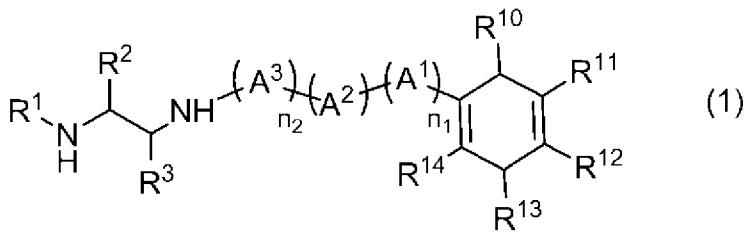
[0008] 本発明は、ジアミン部分とルテニウム錯体に配位するアレーン部位とを炭素鎖で繋いだジアミン化合物の製造方法を提供するものである。前記ジアミン化合物の従来の製法は、合成法が煩雑であること、有毒なアンモニアガスや超低温装置の使用が避けられないバーチ（Ｂｉｒｃｈ）還元を用いていること、副生するジメチルスルフィドの悪臭や一酸化炭素の有害性、また超低温装置の必要性などが工業化にあたって問題となるＳｗｅｒｎ酸化を用いなければならないこと、またいくつかの反応において収率が低いことなどの問題があった。しかしながら、本発明によれば、ディールス・アルダー（Ｄｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ）反応により合成したアルコールをハロゲン化またはスルホニル化することで得られる新規な中間体を使用した製造法により、高活性なルテニウムージアミン錯体を簡便かつ効率的に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明において、下記一般式（１）：

[化5]



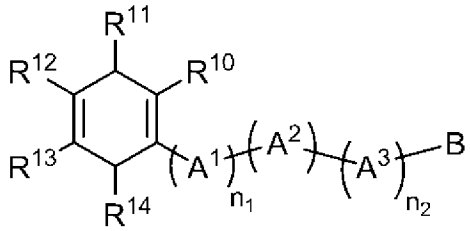
(1)

（式中、R^1は炭素数１～１０のアルキル基；ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１０のアルカンスルホニル基；炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアレーンスルホニル基；総炭素数２～１１のアルコキシカルボニル基；又は炭素数１～１０のアルキル基で置換されていてもよいベンゾ

イル基を示し、R^2及びR^3は、それぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基；炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基；又は炭素数３～８のシクロアルキル基を示すか、又はR^2及びR^3は一緒になって環を形成してもよく、R^{10}からR^{14}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基又は３置換アルキルシリル基を示し、A^1及びA^3はメチレンを示し、A^2は酸素原子又はメチレンを示し、n_1及びn_2は、それぞれ独立して、１～３である。）

で表される化合物は、下記一般式（２）：

[化6]

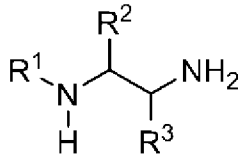


(2)

（式中、R^{10}からR^{14}、A^1からA^3、n_1及びn_2は一般式（１）で定義されたものと同じであり、Ｂはハロゲン原子、アルカンスルホニルオキシ基又はアレーンスルホニルオキシ基を示す。）

で表される化合物と、下記一般式（３）：

[化7]



(3)

（式中、R^1からR^3は一般式（１）で定義されたものと同じである。）

で表されるジアミン化合物とを反応させることによって製造する。

[0010] R^1で表される炭素数１～１０のアルキル基は、炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～５の直鎖又は分岐のアルキル基である。具体的なアルキル基としては、例えばメチル基、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、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基

、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基及びｎ－デシル基等が挙げられる。

R^1で表される炭素数１～１０のアルカンスルホニル基としては、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、プロパンスルホニル基等が挙げられる。前記アルカンスルホニル基は１又は複数のハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子で置換された炭素数１～１０のアルカンスルホニル基としては、例えばトリフルオロメタンスルホニル基等が挙げられる。

R^1で表されるアレーンスルホニル基としては、例えばベンゼンスルホニル基等が挙げられる。前記アレーンスルホニル基は、１又は複数の、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい。炭素数１～１０のアルキル基としては、R^1で表される炭素数１～１０のアルキル基として列記したもの等が挙げられる。炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基としては、R^1で表される炭素数１～１０のアルキル基として列記したもののハロゲン化物（ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。）等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基又はハロゲン原子で置換されたアレーンスルホニル基としては、例えばｐ－トルエンスルホニル基、２，４，６－トリメチルベンゼンスルホニル基、４－トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基、ペンタフルオロベンゼンスルホニル基等が挙げられる。

R^1で表される総炭素数２～１１のアルコキシカルボニル基は、総炭素数２～１１、好ましくは総炭素数２～５の直鎖又は分岐のアルコキシカルボニル基である。具体的なアルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基等が挙げられ

る。

R^1で表されるベンゾイル基は１又は複数の炭素数１～１０のアルキル基で置換されていてもよい。炭素数１～１０のアルキル基としては、R^1で表される炭素数１～１０のアルキル基として列記したもの等が挙げられる。炭素数１～１０のアルキル基で置換されていてもよいベンゾイル基としては、ベンゾイル基、ｐ－トルオイル基、ｏ－トルオイル基等が挙げられる。

[0011] R^2及びR^3で示される炭素数１～１０のアルキル基としては、R^1で表される炭素数１～１０のアルキル基として列記したもの等が挙げられる。

R^2及びR^3で示されるフェニル基は、１又は複数の、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい。炭素数１～１０のアルキル基としては、R^1で表される炭素数１～１０のアルキル基として列記したもの等が挙げられる。炭素数１～１０のアルコキシ基は、炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～５の直鎖又は分岐のアルコキシ基である。具体的なアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、ｎ－ノニルオキシ基及びｎ－デシルオキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基又はハロゲン原子で置換されたフェニル基としては、例えば、２，４，６－トリメチルフェニル基、４－メトキシフェニル基、２，４，６－トリメトキシフェニル基、４－フルオロフェニル基、２－クロロフェニル基、４－クロロフェニル基、２，４－ジクロロフェニル基等が挙げられる。

R^2及びR^3で示される炭素数３～８のシクロアルキル基は、炭素数３～８、好ましくは炭素数５～８の単環式、多環式、又は架橋式のシクロアルキル基である。具体的な炭素数３～８のシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シク

ロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

これらのシクロアルキル基は、メチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基等のアルキル基などで置換されていてもよい。

[0012] R^2及びR^3が一緒になって形成する環は、R^2及びR^3が一緒になって炭素数２から１０、好ましくは３から１０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基となり、隣接する炭素原子と共に、好ましくは４から８員、より好ましくは５から８員のシクロアルカン環を形成する。好ましいシクロアルカン環としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環及びシクロヘプタン環が挙げられる。これらの環は置換基としてメチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基等のアルキル基などを有していてもよい。

[0013] R^{10}からR^{14}で示される炭素数１～１０のアルキル基は、炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～５の直鎖又は分岐のアルキル基である。具体的なアルキル基としては、例えばメチル基、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、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基及びｎ－デシル基等が挙げられる。

R^{10}からR^{14}で示される炭素数１～１０のアルコキシ基は、炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～５の直鎖又は分岐のアルコキシ基である。具体的なアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、ｎ－ノニルオキシ基及びｎ－デシルオキシ基等が挙げられる。

R^{10}からR^{14}で示される３置換アルキルシリル基のアルキル基としては、炭素数１～１０のアルキル基であり、具体的にはメチル基、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、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基及びｎ－デシル基等が挙げられる。具体的な３置換

アルキルシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基等が挙げられる。

[0014] Ｂで示されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

Ｂで示されるアルカンスルホニルオキシ基は、好ましくは炭素数１～５の直鎖又は分枝鎖状のアルカンスルホニルオキシ基である。具体的なアルカンスルホニルオキシ基としては、例えばメタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニル基、エタンスルホニルオキシ基、イソプロパンスルホニルオキシ基、ｎ－プロピルスルホニルオキシ基、ｎ－ブチルスルホニルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルスルホニルオキシ基、ｎ－ペンタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

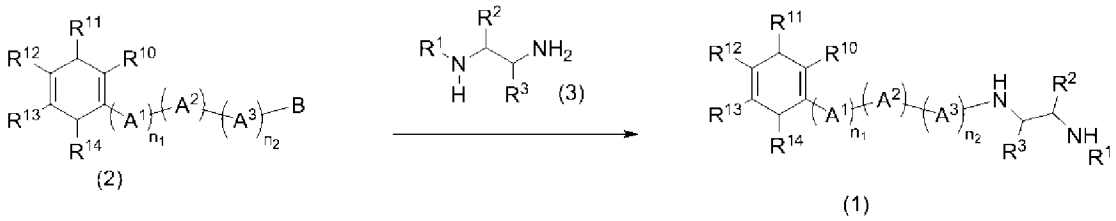
Ｂで示されるアレーンスルホニルオキシ基としては、フェニルスルホニルオキシ基、ナフチルスルホニルオキシ基等が挙げられる。フェニルスルホニルオキシ基のフェニル環上又はナフチルスルホニルオキシ基のナフタレン環上に１～３個の置換基を有してもよい。

置換基としては、炭素数１～６の直鎖又は分枝鎖状アルキル基、炭素数１～６の直鎖又は分枝鎖状アルコキシ基、ニトロ基及びハロゲン原子等が挙げられる。具体的なフェニルスルホニルオキシ基としては、例えばフェニルスルホニルオキシ、４－メチルフェニルスルホニルオキシ、２－メチルフェニルスルホニルオキシ、４－ニトロフェニルスルホニルオキシ、４－メトキシフェニルスルホニルオキシ、２－ニトロフェニルスルホニルオキシ、３－クロロフェニルスルホニルオキシ等が挙げられる。具体的なナフチルスルホニルオキシ基としては、例えばα－ナフチルスルホニルオキシ、β－ナフチルスルホニルオキシ基等が挙げられる。

[0015] 続いて、一般式（２）で表される化合物と、一般式（３）で表されるジアミン化合物とを反応させて一般式（１）で表される化合物を得る工程を説明する（スキーム１）。

スキーム１

[化8]



(2) (3) (1)

（式中、R^1～R^3、R^{10}～R^{14}、A^1、A^2、A^3、n_1、n_2及びＢは前記と同様である。

）

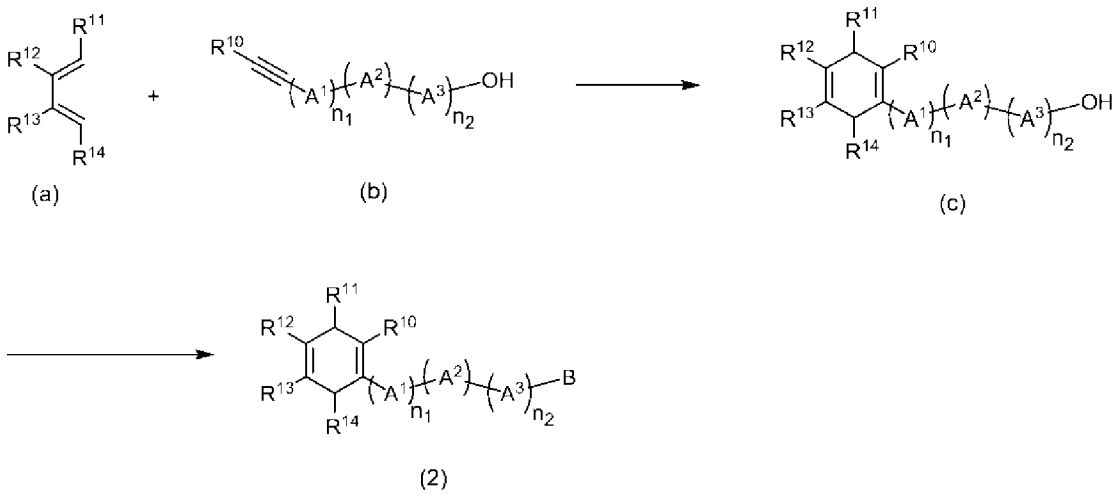
[0016] 一般式（２）で表される化合物とジアミン化合物である一般式（３）の化合物とから一般式（１）で表される化合物を合成するときに用いる溶媒としては、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；クロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素類；１，４－ジオキサンなどのエーテル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が好ましく、特にジメチルスルホキシドやトルエン、キシレン、メシチレンが好ましい。また、前記反応は水をもう一つの溶媒として用いて有機溶媒と混合して反応を行うこともできる。また、前記反応に用いる塩基としては、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどの無機塩基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどの第３級有機アミン類が好ましく、特にトリエチルアミンやジイソプロピルエチルアミンが好適である。塩基の使用量としては、一般式（２）で表される化合物に対して０．２～２．０等量、好ましくは１．０～１．５等量である。反応温度としては、例えば１００℃～２００℃、好ましくは１００℃～１６０℃である。反応時間は、用いる反応基質により異なるが、３０分～３０時間、好ましくは１時間～１２時間で

ある。前記反応は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス中で行うことが好ましい。さらに、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、塩化カリウム、塩化リチウムなどの添加物を加えてもよい。前記添加物としては、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウムが好ましい。前記添加物の量は、一般式（２）で表される化合物に対して０～１０当量、好ましくは０．１～１当量である。

[0017] 一般式（２）で表される化合物は、例えば以下のスキーム２に記載した方法で合成することができる。

スキーム２

[化9]



（式中、R^{10}～R^{14}、A^1、A^2、A^3、n_1、n_2及びＢは前記と同様である。）

[0018] アルコール（ｃ）は、置換基を有するジエン（ａ）と置換基を有するアルキン（ｂ）とのＤｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ反応により合成することができる。用いる反応試薬としては、[１，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン]コバルト（II）ジブロミド、１，５－シクロオクタジエン（ナフタレン）ロジウム（Ｉ）テトラフルオロホウ酸塩、ジクロロ（１，４－ジアザー１，３－ジエン）鉄（II）、ジクロロビス（トリ－ｏ－ビフェニルホスファイト）ニッケル（II）のような金属錯体が挙げられる。前記Ｄｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ反応で用いる溶媒としては、反応に悪影響を与えないものであれば特に制限は無いが、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等

のエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタンなどのハロゲン含有炭化水素溶媒；アセトニトリル、酢酸エチル、アセトン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。特に、ジクロロメタン、テトラヒドロフランが好ましい。前記Ｄｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ反応の反応温度としては、使用する基質により自ずから異なるが、通常－２０℃～１００℃、好ましくは１０℃～４０℃の範囲である。また、前記Ｄｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ反応の反応時間としては、使用する基質により自ずから異なるが、通常３０分～３０時間、好ましくは１時間～２０時間である。なお、前記Ｄｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ反応は窒素又はアルゴン等の不活性ガス中で行なうことが好ましい。

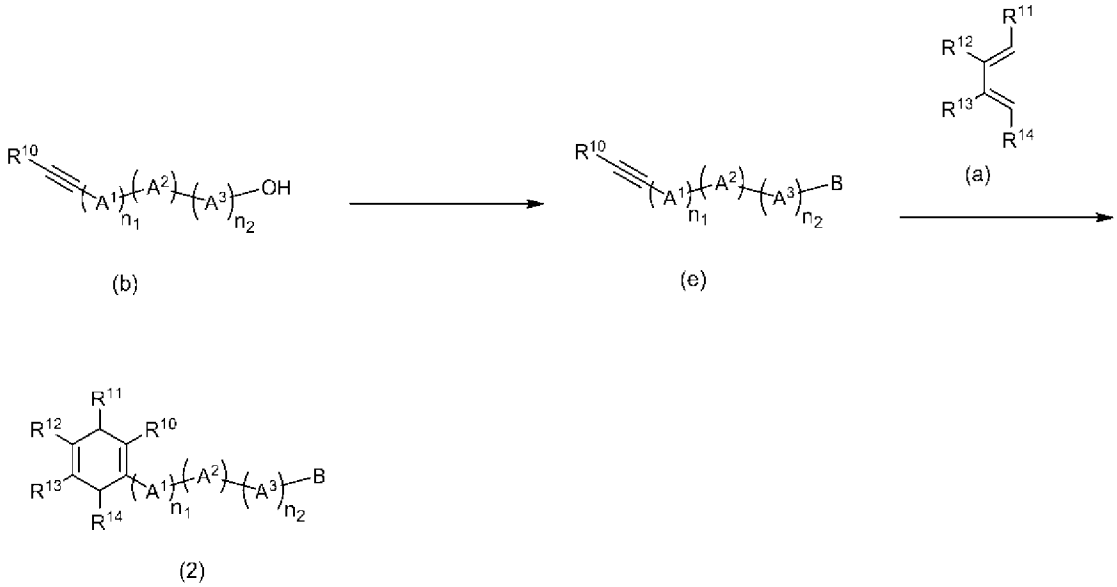
[0019] 続いて、アルコール（ｃ）の水酸基部位をハロゲン原子、アルカンスルホニルオキシ基又はアレーンスルホニルオキシ基のような脱離基に変換して一般式（２）で表される化合物を合成する。ここで使用される脱離基への変換試薬としては、塩化水素、塩化チオニル、塩化スルフリル、塩化オキザリル、三塩化リン、五塩化リン、臭化水素、三臭化リン、五臭化リン、四臭化炭素、ジメチルブロモスルホニウムブロミド、臭化チオニル、ヨウ化水素、三ヨウ化リン、ホスホン酸トリフェニルメチオジド、塩化ｐ－トルエンスルホニル、塩化メタンスルホニル、塩化トリフルオロメタンスルホニル、無水トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。反応溶媒は、特に限定しないが、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン含有炭化水素溶媒；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒；メタノール、エタノール、２－プロパノール等のアルコール類等が挙げられる。特に、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、トルエンが好ましい。なお、反応系によっては、前記反応基質に対して１～２当量の塩基存在下で行うのが好ましい場合がある。反応温度としては、使用する基質により自ずから異なるが、通常－３０℃～２００℃、好ましくは１０℃から

１００℃の範囲である。また、反応時間としては使用する基質により自ずから異なるが、通常３０分～３０時間、好ましくは１時間～２０時間である。なお、この反応は、窒素又はアルゴン等の不活性ガス中で行うことが好ましい。

[0020] また、一般式（２）で表される化合物は、例えばスキーム３によっても合成可能である。

スキーム３

[化10]

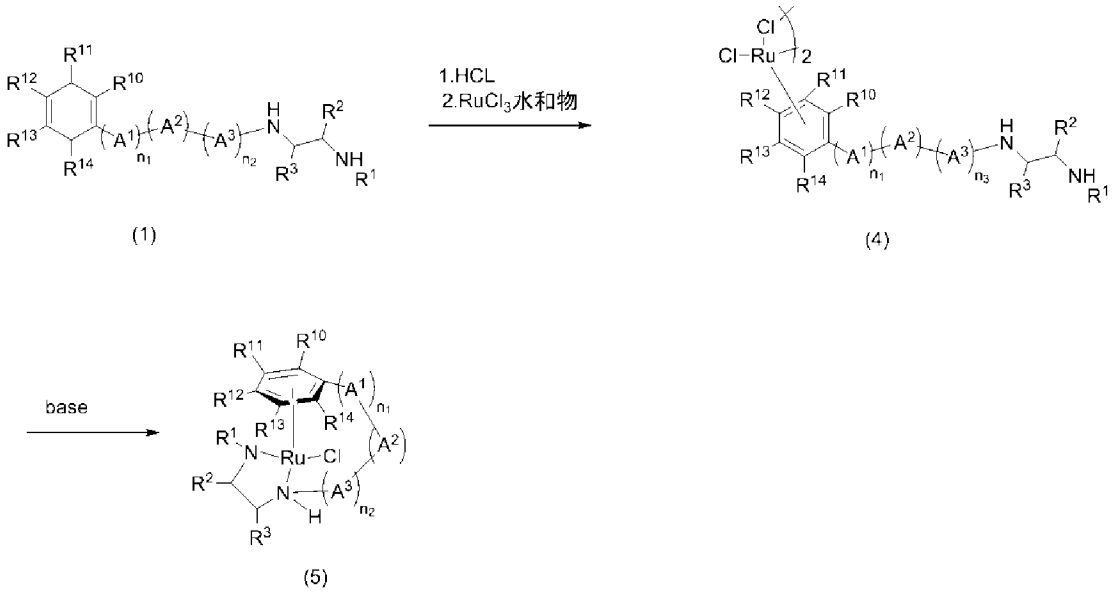


（式中、R^{10}～R^{14}、A^1、A^2、A^3、n_1、n_2及びＢは前記と同様である。）

[0021] スキーム３のように置換基を有するアルキン（ｂ）の水酸基部位をハロゲン原子、アルカンスルホニルオキシ基又はアレーンスルホニルオキシ基のような脱離基に変換する。その後、一般式（ｅ）で表される化合物を、置換基を有するジエン（ａ）とのＤｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ反応により一般式（２）で表される化合物を合成する。脱離基への変換試薬、溶媒及び反応条件は、前記スキーム２で説明したものと同様である。

[0022] 一般式（１）の化合物からルテニウムージアミン錯体（５）は、例えばOrg. Lett. 9 (2007) p. 4659の記載にしたがって製造できる。

[化11]



(1) (4) (5)

（式中、R^1～R^3、R^{10}～R^{14}、A^1、A^2、A^3、n_1及びn_2は前記と同様である。）

[0023] 一般式（１）の化合物と塩化ルテニウム（III）又はその水和物から一般式（４）の錯体を合成するときに用いる溶媒は、特に限定はされないが、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、ｎ－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノール、シクロペンタノール、３－メトキシ－１－プロパノール、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－イソプロポキシエタノール、ｎ－ヘキサノール、３－メトキシ－１－ブタノール、３－メトキシ－３－メチル－１－ブタノール、２－ヘキサノール、３－ヘキサノール、シクロヘキサノール、ｎ－ヘプタノール、２－ヘプタノール、３－ヘプタノール、シクロヘプタノール、ｎ－オクタノール、２－オクタノール、３－オクタノール、４－オクタノール、シクロオクタノール等の脂肪族アルコール、フェノール、ベンジルアルコール、１－フェニルエタノール、２－フェニルエタノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２－メチルベンジルアルコール、３－メチルベンジルアルコール、４－メチルベンジルアルコール等の芳香族アルコール、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プ

ロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、エチレングリコールｎ－ブチルエーテル、エチレングリコールｉｓｏ－ブチルエーテル、エチレングリコールｎ－ヘキシルエーテル等のジオール及びその誘導体等が挙げられる。溶媒は、１種単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。２種以上の溶媒を組み合わせることで、溶媒の沸点を所望の範囲に調整することができ、還流下で反応を行う場合に反応温度を調整することができる。例えば、アルコールに少量の水を混合して用いてもよい。一般式（１）の化合物の使用量は、ルテニウム原子に対して１～２０等量、好ましくは１～１０等量、より好ましくは１～５等量である。溶媒の使用量は、反応温度において塩化ルテニウム又はその水和物を溶解する量であればよく、特に制限されない。例えば、塩化ルテニウム又はその水和物の２～５０倍容量（すなわち、塩化ルテニウム又はその水和物１ｇに対して溶媒２～５０ｍＬ）、好ましくは２～３０倍容量、より好ましくは５～２０倍容量である。反応温度は、用いる溶媒によっても異なるが、反応効率の観点から、６０℃以上、好ましくは１００℃以上であり、２００℃以下、好ましくは１６０℃以下である。

[0024] 一般式（４）の錯体から一般式（５）の錯体を合成する時に用いる溶媒としては、特に限定はされないが、塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロホルム、トリフルオロエタノール等のハロゲン化溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メタノール、エタノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、ｎ－ペンタノール等のアルコール類等が挙げられる。特に、ジクロロメタンやイソプロパノールが好ましい。溶媒は、１種単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。２種以上の溶媒を組み合わせることで、溶媒の沸点を所望の範囲に調整することができ、還流下で反応を行う場合に反応温度を調整することができる。例えば、アルコールに少量の水を混合して用いてもよい。ここで用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素カ

リウム、炭酸カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等の無機塩基；トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、トリイソプロピルアミン等のアミン類等が挙げられる。特に、トリエチルアミンが好適である。塩基の使用量としては、ルテニウム原子に対して０．２～２等量、好ましくは１～１．５等量である。反応時間は、用いる反応基質により異なるが、３０分～２０時間、好ましくは１時間～１２時間である。この反応は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス中で行うことが好ましい。

実施例

[0025] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、以下の実施例等における錯体の同定及び純度決定に用いたＮＭＲスペクトルは、バリアンテクノロジージャパンリミテッド製Ｍｅｒｃｕｒｙ Ｐｌｕｓ ３００ ４Ｎ型装置もしくは、Ｂｒｕｋｅｒ ＢｉｏＳｐｉｎ Ａｖａｎｃｅ ＩＩＩ ５００ Ｓｙｓｔｅｍで測定した。ＧＣ分析は、Ｃｈｉｒａｓｉｌ－ＤＥＸ ＣＢ（０．２５ｍｍ×２５ｍ，０．２５μｍ）（バリアン社製）もしくは、ＨＰ－１（０．３２ｍｍ×３０ｍ，０．２５μｍ）（アジレント・テクノロジー社製）を使用した。ＨＰＬＣ分析は、ＹＭＣ－Ｐａｃｋ Ｐｒｏ Ｃ１８（２５０×４．６ｍｍ， ５μｍ， １２ｎｍ）（ＹＭＣ社製）を使用した。また、ＭＳ測定は日本電子社製のＪＭＳ－Ｔ１００ＧＣＶまたは島津製作所社製のＬＣＭＳ－ＩＴ－ＴＯＦを使用した。

また、実施例中の記号は以下の意味を表す。

ＴＨＦ：テトラヒドロフラン

Ｍｓｄｐｅｎ：Ｎ－メタンスルホニル－１，２－ジフェニルエチレンジアミン

Ｔｓｄｐｅｎ：Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニル）－１，２－ジフェニルエチレンジアミン

ｏ－ＴＦＴｓ－ＤＰＥＮ：Ｎ－（ｏ－トリフルオロメチルベンゼンスルホニル）－１，２－ジフェニルエチレンジアミン

ＴＩＰＰｓ－ＤＰＥＮ：Ｎ－（２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルホニル）－１，２－ジフェニルエチレンジアミン

ＤＩＰＥＡ：ジイソプロピルエチルアミン

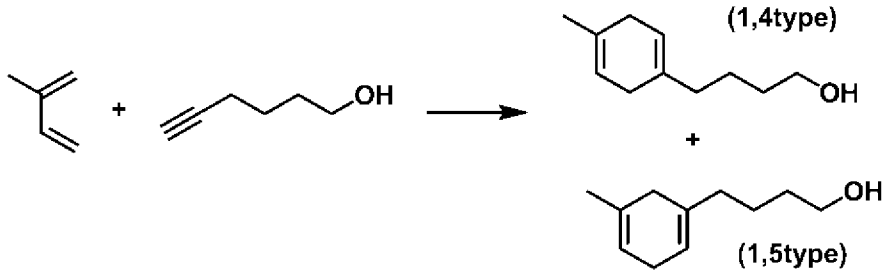
ＭＩＢＫ：メチルイソブチルケトン

Ｓ／Ｃは基質ケトンのモル数／触媒モル数の値を表す。

[0026] ［実施例１］

４－（４－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブタン－１－オール及び４－（５－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブタン－１－オールの製造

[化12]



[0027] １，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン（０．７７ｇ、１．９３ｍｍｏｌ）、臭化コバルト０．４１（０．４１ｇ、１．８７ｍｍｏｌ）、ヨウ化亜鉛（１．１９ｇ、３．７３ｍｍｏｌ）、亜鉛（０．２４ｇ、３．６７ｍｍｏｌ）をＴＨＦ４５ｍＬに溶解し、７０℃で１５分攪拌した。室温まで冷却し、イソプレン（７．５５ｇ、１１０．８３ｍｍｏｌ）を加えた後、水浴下、５－ヘキシン－１－オール（８．９４ｇ、９１．０９ｍｍｏｌ）をゆっくりと滴下した。３５℃で１時間攪拌した後、溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝３／１）で精製することにより表題化合物のアルコール１３．３４ｇを無色油状物質として得た。収率８８．１％（異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７７／２３）。なお、以下のＮＭＲスペクトルデータは２つの異性体の

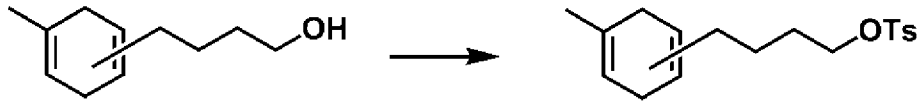
混合物のものである。

[0028] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300MHz): δ 5.61 - 5.57 (m, 2H'), 5.43 - 5.41 (m, 2H), 3.67 - 3.63 (m, 2H + 2H'), 2.58 (brs, 4H), 2.10 (brs, 4H'), 2.08 (t, J = 6.9Hz, 2H'), 2.00 (t, J = 7.2Hz, 2H), 1.76 (s, 3H'), 1.67 (s, 3H), 1.61-1.43 (m, 5H + 5H');HRMS(ESI)calcd for $C_{11}H_{19}O$ [M+H]+ 167.1430, found 167.1432

[0029] ［実施例２］

４－（４－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブチル　４－メチルベンゼンスルホン酸塩及び４－（５－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブチル　４－メチルベンゼンスルホン酸塩の製造

[化13]



(1,4type) + (1,5type) **(1,4type) + (1,5type)**

[0030] 実施例１で得られたアルコール（１２．１９ｇ、７３．３２ｍｍｏｌ、異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７７／２３）、トリエチルアミン（８．９０ｇ、８７．９８ｍｍｏｌ）、１－メチルイミダゾール（７．２２ｇ、８７．９８ｍｍｏｌ）、をトルエン１０ｍＬに溶解した。氷浴下、ｐ－トルエンスルホニルクロリド（１５．９４ｇ、８３．５８ｍｍｏｌ）のトルエン溶液（４０ｍｌ）をゆっくりと滴下した後、室温で１時間攪拌した。水を加え分液し、得られた有機層を２Ｍ塩酸及び水で洗浄した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝２０／１→４／１）で精製することにより表題化合物のトシレート２０．２５ｇを無色油状物質として得た。収率８６．２％（異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７７／２３）。なお、以下のＮＭＲスペクトルデータは２つの異性体の混合物のものである。

[0031] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300MHz): δ 7.80 - 7.77 (m, 2H + 2H'), 7.36 - 7.33 (m, 2H + 2H'), 5.58 - 5.56 (m, 1H'), 5.51 - 5.49 (m, 1H'), 5.39 - 5.

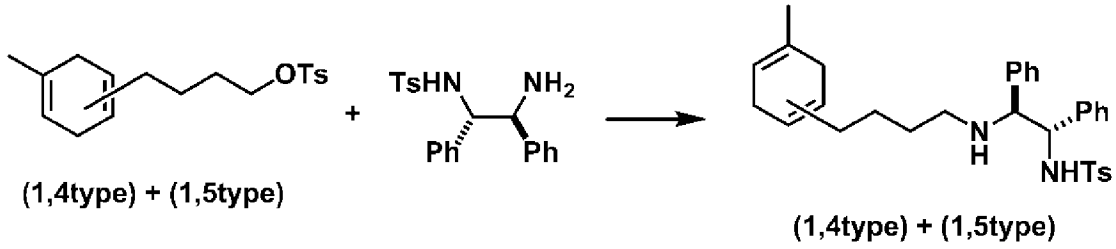
38 (m, 1H), 5.35 - 5.34 (m, 1H), 4.05 - 4.01 (m, 2H + 2H'), 2.53 (br s, 4H), 2.45 (s, 3H + 3H'), 2.05 (brs, 4H'), 1.99 (t, J = 7.4Hz, 2H'), 1.91 (t, J = 7.4Hz, 2H), 1.76 (s, 3H'), 1.66 (s, 3H), 1.67 - 1.58 (m, 2H + 2H'), 1.49 - 1.37 (m, 2H + 2H');

HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{24}O_3SNa$ [M+Na]+ 343.1338, found 343.1330

[0032] [実施例３]

４－メチル－Ｎ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（４－（４－メチルシクロヘキサ－１，４－ジエニル）ブチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）ベンゼンスルホンアミド及び４－メチル－Ｎ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（４－（５－メチルシクロヘキサ－１，４－ジエニル）ブチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）ベンゼンスルホンアミドの製造

[化14]



[0033] 実施例２で得られたトシレート（１０．４５ｇ、３２．６１ｍｍｏｌ、異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７７／２３）をトルエン４０ｍｌに溶解し、ＤＩＰＥＡ（４．７９ｇ、３２．６１ｍｍｏｌ）、（Ｓ，Ｓ）－ＴｓＤＰＥＮ（１１．９５ｇ、３２．６１ｍｍｏｌ）を加え、１３５℃で１４時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝２／１）で精製することにより表題化合物９．３１ｇを黄色油状物質として得た。収率５５．５％（異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７７／２３）。なお、以下のＮＭＲスペクトルデータは２つの異性体の混合物のものである。

[0034] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.38 - 7.36 (m, 2H + 2H'), 7.14 - 7.12 (m, 3H + 3H'), 7.05 - 7.00 (m, 5H + 5H'), 6.96 -6.88 (m, 4H + 4H'), 6.30 (brs, 1H + 1H'), 5.60 - 5.58 (m, 1H'), 5.53 - 5.51 (m, 1H'),

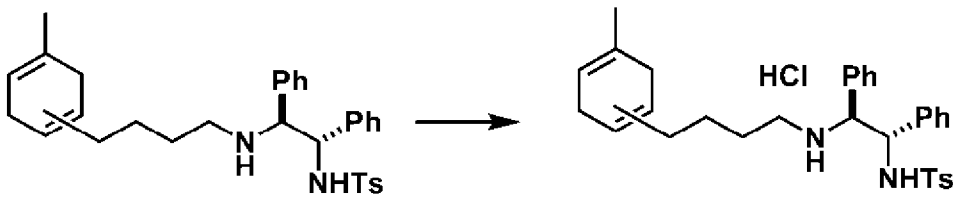
5.41 - 5.40 (m, 1H), 5.37 - 5.36 (m, 1H), 4.24 - 4.22 (m, 1H + 1H'), 3.60 - 3.58 (m, 1H + 1H'), 2.55 (brs, 4H), 2.46 -2.37 (m, 1H + 1H'), 2.34 (s, 3H + 3H'), 2.32 -2.23 (m, 1H + 1H'), 2.01 (brs, 4H'), 2.01 -1.88 (m, 2H + 2H'), 1.77 (s, 3H'), 1.67 (s, 3H), 1.46 -1.28 (m, 5H + 5H');

HRMS (ESI) calcd for $C_{32}H_{39}N_2O_2S$[M+H]+ 515.2727, found 515.2747

[0035] [実施例４]

４－メチル－Ｎ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（４－（４－メチルシクロヘキサ－１，４－ジエニル）ブチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）ベンゼンスルホンアミド塩酸塩及び４－メチル－Ｎ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（４－（５－メチルシクロヘキサ－１，４－ジエニル）ブチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）ベンゼンスルホンアミド塩酸塩の製造

[化15]



(1,4type) + (1,5type) (1,4type) + (1,5type)

[0036] 実施例３で得られたアミド（８．５５ｇ、１６．６１ｍｍｏｌ、異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７７／２３）をトルエン３３ｍｌに溶解した。氷冷下で１Ｍ塩酸のメタノール溶液（３．４６ｇ、３３．２２ｍｍｏｌ）を加え、室温にて２０分間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し、表題化合物のジアミン塩酸塩８．８５ｇを白色固体として得た。収率９６．７％（異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７７／２３）。

[0037] ^{1}H-NMR(d_6-DMSO,300MHz)δ:

9.61(brs, 1H+1H'), 9.15(brs, 1H+1H'), 8.85(d, 1H+1H'), 7.29-6.79(m, 14H+14H'), 5.55(m, 1H'), 5.48(m, 1H'), 5.36(m, 1H), 5.31 (m, 1H), 4.82(m, 1H+1H'), 4.54(m, 1H+1H'), 2.66(brs, 4H), 2.20(s, 3H+3H'), 1.99(brs, 4H'), 1.98-1.90(m, 2H'), 1.90-1.82(m, 2H), 1.71(s, 3H'

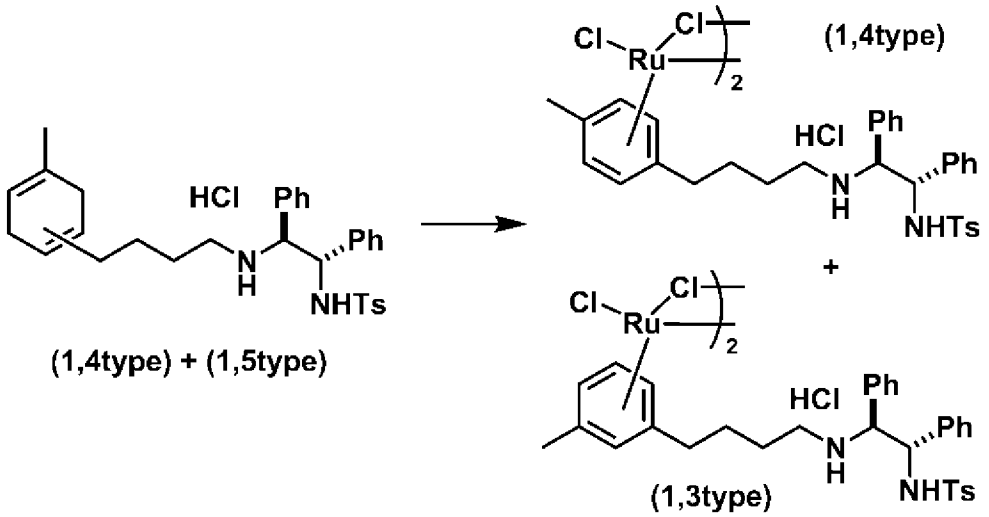
), 1.70-1.52(m, 2H+2H'), 1.61(s, 3H), 1.38-1.18(m, 2H+2H');

HRMS (ESI) calcd for $C_{32}H_{39}N_2O_2S$ [M-Cl]+ 515.2727, found 515.2728

[0038] [実施例５]

Ｎ－[（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（４－メチルフェニル）ブチルアミノ）エチル]－４－メチル　ベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　ダイマー及びＮ－[（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（３－メチルフェニル）ブチルアミノ）エチル]－４－メチル　ベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　ダイマーの製造

[化16]



[0039] 実施例４で得られた塩酸塩（７．４２ｇ，１３．４６ｍｍｏ、異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７７／２３）、三塩化ルテニウム・三水和物（３．２０ｇ，１２．２５ｍｍｏｌ）を３－メトキシプロパノール１１０ｍｌ及び水３７ｍｌの混合溶媒に溶解し、１２０℃で１時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣にジエチルエーテルを加え、室温にて１５分攪拌した。析出した結晶をろ過し、表題化合物のルテニウムダイマー１０．１５ｇを得た。収率５２．３％。以下のＮＭＲスペクトルデータは主生成物（１，４ｔｙｐｅ）のものである。

[0040] ^{1}H NMR (d_6-DMSO, 500 MHz): δ 9.61 (brs, 2H), 9.11 (brs, 2H), 8.78(d,

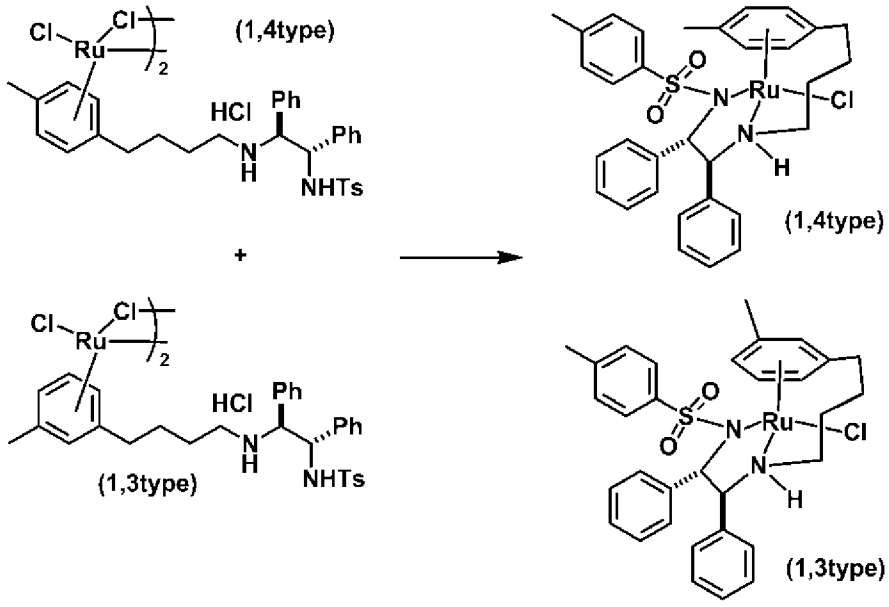
J = 9.1Hz, 2H), 7.30 - 6.88 (m, 28H), 6.82-6.81 (m, 8H), 4.83 (m, 2H), 4.56 (m, 2H), 2.71 (brs, 4H), 2.35 (t, J = 7.5Hz, 4H), 2.22 (s, 6H), 2.10 (s, 6H), 1.80 - 1.60 (m, 4H), 1.60 - 1.42 (m, 4H);

HRMS (FD) calcd for $C_{32}H_{35}ClN_2O_2RuS$ [M/2-2HCl]+・ 648.1156, found 648.1182

[0041] ［実施例６］

Ｎ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（４－メチルフェニル）ブチルアミノ）エチル］－４－メチル　ベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　モノマー及びＮ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（３－メチルフェニル）ブチルアミノ）エチル］－４－メチル　ベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　モノマーの製造

[化17]



[0042] 実施例５で得られたルテニウムダイマー（９．１２ｇ，６．３２ｍｍｏｌ）を２－プロパノール１５５ｍｌに溶解した。トリエチルアミン（２．５３ｇ、２５．２９ｍｍｏｌ）を加え、６０℃で１時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィ（クロロホルム／メタノール＝２０／１）で精製することにより表題化合物のルテニウムモノ

マー６．７７ｇを得た。収率８２．６％（ＨＰＬＣでの化学純度は９７．２％であった）。以下のＮＭＲスペクトルデータは主生成物（１，４ｔｙｐｅ）のものである。

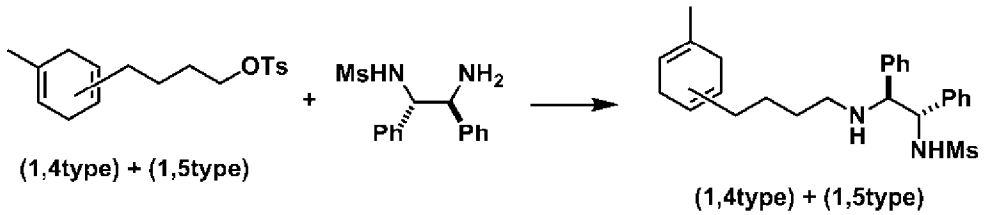
[0043] ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ 7.17 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.10 - 7.05 (m, 3H), 6.86 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.82 - 6.79 (m, 1H), 6.74 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 6.68 (dd, J = 7.9 Hz, 2H), 6.56 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.18 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 5.55(d, J = 6.3 Hz, 1H), 5.35 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 5.29 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 4.73 - 4.70 (m, 1H), 3.97 (d, J = 11.0 Hz, 1H), 3.81 (dd, J = 11.0, 12.2 Hz, 1H), 3.52 - 3.47 (m, 1H), 3.13 - 3.07 (m, 1H), 2.85 - 2.81 (m, 1H), 2.75 - 2.69 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.28 - 2.17 (m, 1H), 2.15 - 2.04 (m, 1H), 1.96 - 1.88 (m, 1H), 1.67 - 1.60 (m, 1H);

HRMS (ESI) calcd for $C_{32}H_{36}ClN_2O_2RuS$ [M+H]+ 649.1224, found 649.1224

[0044] ［実施例７］

Ｎ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（４－（４－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）メタンスルホンアミド及びＮ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（４－（５－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）メタンスルホンアミドの製造

[化18]



[0045] 実施例２で得られたトシレート（５．１１ｇ、１５．９５ｍｍｏｌ）をトルエン２０ｍｌに溶解し、ＤＩＰＥＡ（２．０５ｇ、１５．９５ｍｍｏｌ）、（Ｓ，Ｓ）－ＭｓＤＰＥＮ（４．６３ｇ、１５．９５ｍｍｏｌ）を加え、１３５℃で１６時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシ

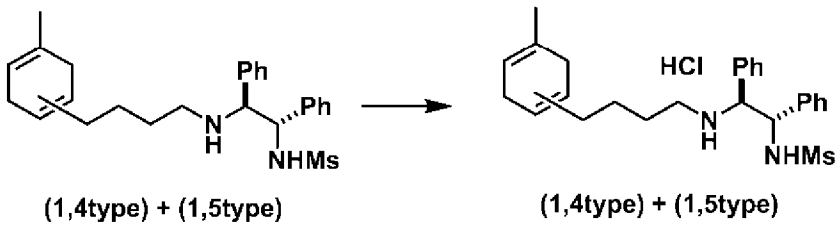
リカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝２／１）で精製することにより表題化合物のジアミン５．７２ｇを黄色油状物質として得た。収率８１．８％（異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７７／２３）。なお、以下のＮＭＲスペクトルデータは２つの異性体の混合物のものである。

[0046] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.26 - 7.19 (m, 10H + 10H'), 6.23 (brs, 1H + 1H'), 5.59 - 5.58 (m, 1H'), 5.52 - 5.51 (m, 1H'), 5.40 (m, 1H), 5.36 (m, 1H), 4.47 - 4.44 (m, 1H + 1H'), 3.75 - 3.72 (m, 1H + 1H'), 2.55 (brs, 4H), 2.46 -2.37 (m, 1H + 1H'), 2.34 (s, 3H + 3H'), 2.32 -2.23 (m, 1H + 1H'), 2.01 (brs, 4H'), 2.01 -1.88 (m, 2H + 2H'), 1.77 (s, 3H'), 1.67 (s, 3H), 1.46 -1.28 (m, 5H + 5H');
HRMS (ESI) calcd for $C_{26}H_{35}N_2O_2S$ [M+H]+ 439.2414, found 439.2409

[0047] ［実施例８］

Ｎ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（４－（４－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）メタンスルホンアミド塩酸塩及びＮ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（４－（５－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）メタンスルホンアミド塩酸塩の製造

[化19]



(1,4type) + (1,5type) (1,4type) + (1,5type)

[0048] 実施例７で得られたジアミン（５．１１ｇ、１１．６５ｍｍｏｌ）をトルエン２０ｍｌに溶解した。氷冷下で１Ｍ塩酸のメタノール溶液（２．４３ｇ、２３．３０ｍｍｏｌ）を加え、室温にて２０分間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、表題化合物のジアミン塩酸塩５．１４ｇを白色固体として得た。収率９２．９％（異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７７／２

３）。なお、以下のＮＭＲスペクトルデータは２つの異性体の混合物のものである。

[0049] ^{1}H-NMR(d_6-DMSO,300MHz)δ：

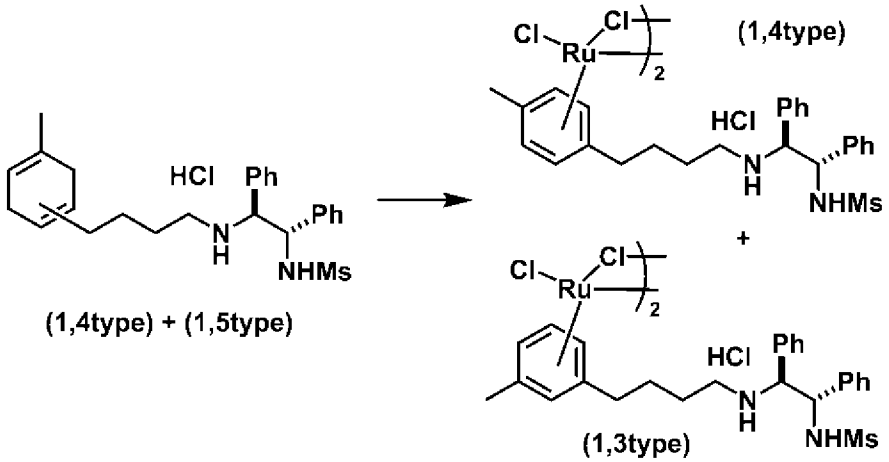
9.94(brs, 1H+1H'), 9.08(brs, 1H+1H'), 8.34(d, 1H+1H'), 7.39-7.00(m, 10H+10H'), 5.54(m, 1H'), 5.47(m, 1H'), 5.35(m, 1H), 5.30 (m, 1H), 4.90(m, 1H+1H'), 4.56(m, 1H+1H'), 2.72-2.56(m, 6H+2H'), 2.47(s, 3H+3H'), 1.98(brs, 4H'), 1.93(t,J = 6.9Hz, 2H'), 1.85(t, J = 7.2Hz, 2H), 1.71(s, 3H'), 1.70-1.52(m, 2H+2H'), 1.61(s, 3H), 1.38-1.18(m, 2H+2H');

HRMS (ESI) calcd for $C_{26}H_{35}N_2O_2S$ [M-Cl]+ 439.2414, found 439.2422

[0050] ［実施例９］

Ｎ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（４－メチルフェニル）ブチルアミノ）－エチル］－　メタンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　ダイマー及びＮ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（３－メチルフェニル）ブチルアミノ）－エチル］－　メタンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　ダイマーの製造

[化20]



[0051] 実施例８で得られたジアミン塩酸塩（４．０５ｇ、８．５２ｍｍｏｌ）、三塩化ルテニウム・三水和物（２．０３ｇ、７．７６ｍｍｏｌ）を３－メト

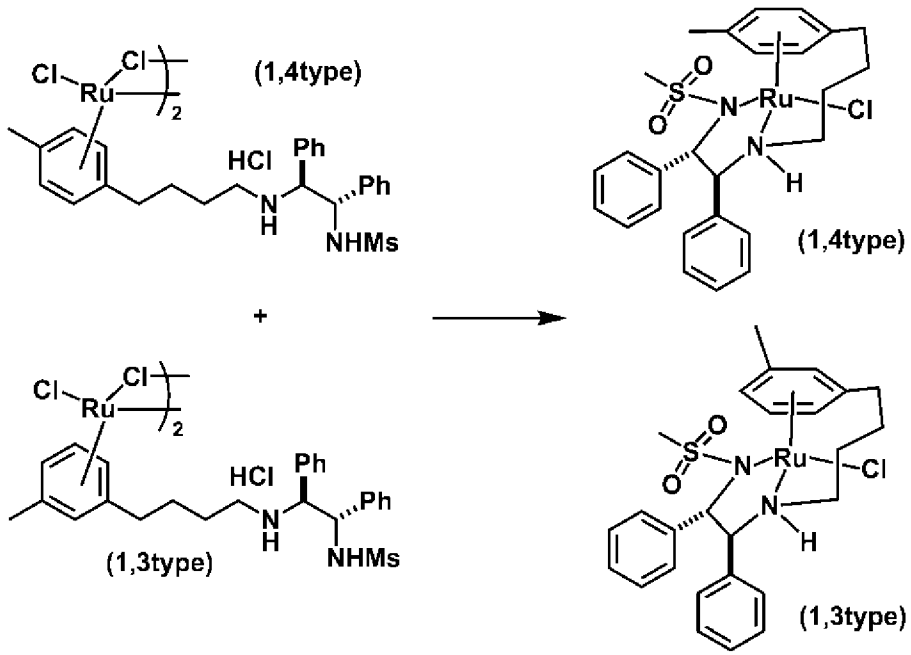
キシプロパノール６０ｍｌ及び水１９ｍｌの混合溶媒に溶解し、１２０℃で１時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣にジエチルエーテルを加え、室温にて１５分攪拌した。析出した結晶をろ過し、表題化合物のルテニウムダイマー５．４９ｇを得た。収率４９．９％。以下のＮＭＲスペクトルデータは主生成物（１，４ｔｙｐｅ）のものである。

[0052] ^{1}H NMR (d_6-DMSO, 500 MHz): δ 9.87 (brs, 2H), 9.04 (brs, 2H), 8.27 (d, J = 9.4Hz, 2H), 7.39 - 7.01 (m, 20H), 5.76-5.73 (m, 8H), 4.91 (m, 2H), 4.59 (m, 2H), 2.70 (brs, 4H), 2.62 (s, 6H), 2.35 (t, J = 7.7Hz, 4H), 2.09 (s, 6H), 1.80 - 1.60 (m, 4H), 1.60 - 1.41 (m, 4H);
HRMS (FD) calcd for $C_{26}H_{31}ClN_2O_2RuS$ [M/2-2HCl]+・ 572.0841, found 572.0863

[0053] ［実施例１０］

Ｎ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（４－メチルフェニル）ブチルアミノ）エチル］－メタンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　モノマー及びＮ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（３－メチルフェニル）ブチルアミノ）エチル］－メタンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　モノマーの製造

[化21]



[0054] 実施例９のルテニウムダイマー（４．４９ｇ、３．４８ｍｍｏｌ）を２－プロパノール８５ｍｌに溶解した。トリエチルアミン（１．４５ｇ、１３．９２ｍｍｏｌ）を加え、６０℃で１時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィ（クロロホルム／メタノール＝２０／１）で精製することにより表題化合物のルテニウムモノマー３．３８ｇを得た。収率６９．３％（ＨＰＬＣでの化学純度は９８．２％であった）。以下のＮＭＲスペクトルデータは主生成物（１，４ｔｙｐｅ）のものである。

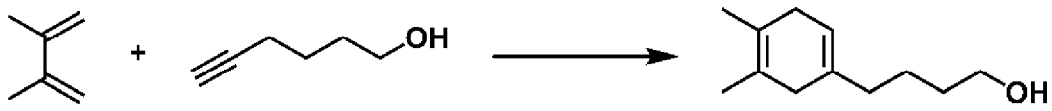
[0055] ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ 7.17 - 7.13 (m, 3H), 7.10 - 7.07 (m, 3H), 6.97 - 6.95 (m, 2H), 6.85 - 6.83 (m, 2H), 5.84 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 5.51 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 5.46 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 5.38 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 4.41 (m, 1H), 4.01 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 3.86 (dd, J = 10.7, 12.2 Hz, 1H), 3.43 - 3.38 (m, 1H), 3.12 - 3.07 (m, 1H), 2.80 - 2.71 (m, 2H), 2.47 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.25 - 2.17 (m, 1H), 2.11 - 2.02 (m, 1H), 1.98 - 1.90 (m, 1H), 1.77 - 1.68 (m, 1H);

HRMS (ESI) calcd for $C_{26}H_{32}ClN_2O_2RuS$ [M+H]+ 573.0911, found 573.0912

[0056] ［実施例１１］

４－（４、５－ジメチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブタンー１－オールの製造

[化22]



[0057] １，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン（８００ｍｇ、２．００ｍｍｏｌ）、臭化コバルト（４３７ｍｇ、２．００ｍｍｏｌ）、ヨウ化亜鉛（１．２８ｇ、４．００ｍｍｏｌ）、亜鉛（２６０ｍｇ、４．００ｍｍｏｌ）をＴＨＦ４０ｍＬに溶解し、７０℃で１５分攪拌した。室温まで冷却し、２，３－ジメチルー１，３－ブタジエン（９．８６ｇ、１２０ｍｍｏｌ）を加えた後、水浴下、５－ヘキシンー１－オール（９．８ｇ、１００ｍｍｏｌ）

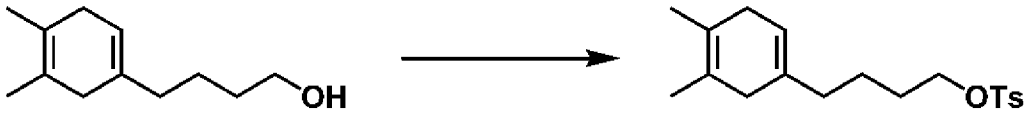
をゆっくりと滴下した。３５℃で１時間攪拌した後、溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝３／１）で精製することにより表題化合物のアルコール１１．５ｇを無色油状物質として得た。収率６３．４％。

[0058] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 5.56 - 5.41 (m, 1H), 3.67 - 3.63 (m, 2H), 2.61-2.48 (m, 2H), 2.11-1.98 (m, 3H), 1.63 (s, 6H), 1.79 - 1.46 (m, 4H),1.28(brs,1H)

[0059] ［実施例１２］

４－（４、５－ジメチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブチル　４－メチルベンゼンスルホン酸塩の製造

[化23]



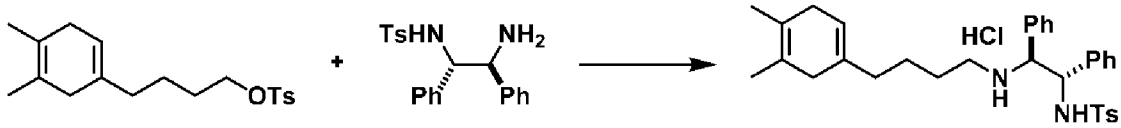
[0060] ４－（４、５－ジメチルシクロー１，４－ジエン）ブタン－１－オール（１１．０ｇ、６１．０ｍｍｏｌ）、トリエチルアミン（７．４０ｇ、７３．０８ｍｍｏｌ）、１－メチルイミダゾール（６．０ｇ、７３．０ｍｍｏｌ）をトルエン５５ｍＬに溶解した。氷浴下、ｐ－トルエンスルホニルクロリド（１３．９ｇ、７３．１ｍｍｏｌ）のトルエン溶液（４０　ｍｌ）をゆっくりと滴下した後、室温で１時間攪拌した。水を加えて分液し、得られた有機層を２Ｍ塩酸及び水で洗浄した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝２０／１→４／１）で精製することにより表題化合物のトシレート１６．３ｇを得た。収率８０％。

[0061] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.80 - 7.77 (d, 2H), 7.36 - 7.33 (d, 2H), 5.40 - 5.28 (m, 1H), 4.05 - 4.00 (m, 2H), 2.53 (brs, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.05 - 1.89 (m, 3H), 1.79- 1.74(m, 3H), 1.67 (s, 6H), 1.60 - 1.41 (m, 2H)

[0062] ［実施例１３］

４－メチル－Ｎ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（４－（４，５－ジメチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）ベンゼンスルホンアミド塩酸塩の製造

[化24]



[0063] ４－（４、５－ジメチルシクロー１，４－ジエン）ブチルーｐ－トルエンスルホネート（３．３ｇ、９．８７ｍｍｏｌ）をトルエン３０ｍｌに溶解し、ＤＩＰＥＡ（１．４０ｇ、１０．７９ｍｍｏｌ）、（Ｓ，Ｓ）－ＴｓＤＰＥＮ（３．３ｇ、９０．０ｍｍｏｌ）を加え、１３０℃で１４時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝２／１）で精製後、氷冷下で１Ｍ塩酸のメタノール溶液を加え、室温にて２０分間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、表題化合物のジアミン塩酸塩２．４７ｇを白色固体として得た。収率４４．３％。

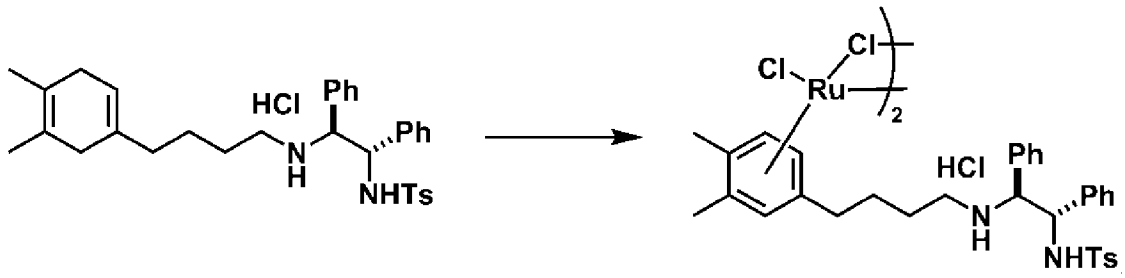
[0064] ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 9.80(brs,1H),9.22(brs,1H),9.01(brs,1H),7.29 - 7.21(m, 7H), 6.99 - 6.82(m, 7H), 5.40 - 5.28 (m, 1H), 4.90 - 4.84(m, 1H), 2.63 (brs, 2H), 2.40(brs,2H),2.21 (s, 3H), 1.99 - 1.89 (m, 2H), 1.75- 1.62(m, 2H), 1.58 (s, 6H), 1.60 - 1.41 (m, 2H)

HRMS (ESI) calcd for $C_{33}H_{41}N_2O_2S$ [M-Cl]+ 529.2892, found 529.2892

[0065] ［実施例１４］

Ｎ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（３，４－ジメチルフェニル）ブチルアミノ）－エチル］－４－メチル　ベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　ダイマーの製造

[化25]



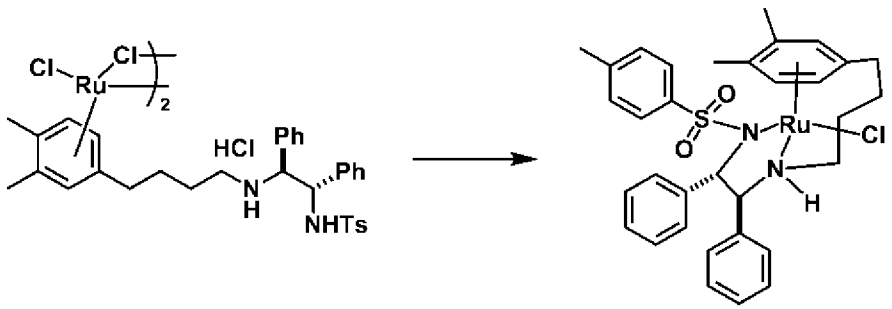
[0066] ４－メチル－Ｎ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（４－（４，５－ジメチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）ベンゼンスルホン酸塩酸塩（１．０ｇ，１．７７ｍｍｏｌ）、三塩化ルテニウム・三水和物（３．８６ｍｇ，１．４５ｍｍｏｌ）を２－メトキシエタノール３５ｍｌ及び水３．７ｍｌの混合溶媒に溶解し、１２０℃で１時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣にジエチルエーテルを加え、室温にて１５分攪拌した。析出した結晶をろ過し、１．３９ｇの表題化合物のルテニウムダイマーを得た。収率８２．５％。

[0067] ^{1}H NMR (DMSO-d6, 300 MHz): δ 9.80(brs,1H),9.22(brs,1H),8.91(brs,1H),7.28 - 7.19(m, 7H), 6.98(d, J = 8Hz, 2H), 6.99 - 6.82(m, 7H), 5.40 - 5.28 (m, 1H), 4.90 - 4.84(m, 1H), 2.63 (brs, 2H), 2.40(brs,2H),2.21 (s, 3H), 1.99 - 1.89 (m, 2H), 1.75- 1.62(m, 2H), 1.58 (s, 6H), 1.60 - 1.41 (m, 2H)

[0068] ［実施例１５］

Ｎ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（３，４－ジメチルフェニル）ブチルアミノ）エチル］－４－メチル　ベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　モノマーの製造

[化26]



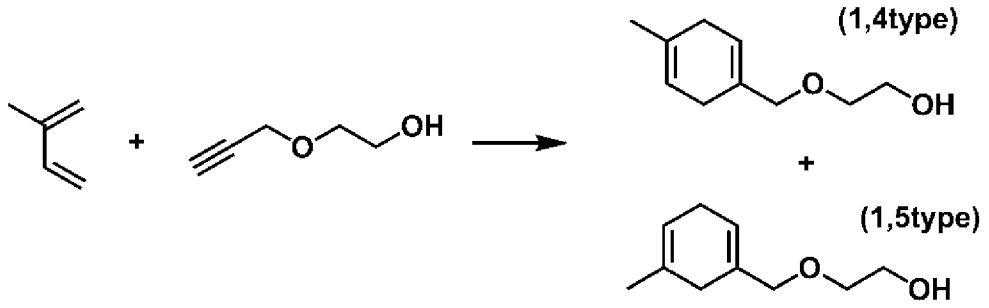
[0069] 実施例１４で得られたルテニウムダイマー（８７０ｍｇ、１．２７ｍｍｏｌ）を２－プロパノール６０ｍｌに溶解した。トリエチルアミン（５１４ｍｇ、５．０７ｍｍｏｌ）を加え、６０℃で１時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィ（クロロホルム／メタノール＝２０／１）で精製することにより表題化合物のルテニウムモノマー５００ｍｇを得た。収率４２．７％。

[0070] HRMS (ESI) calcd for $C_{33}H_{38}ClN_2O_2RuS$ [M+H]+ 663.1381, found 663.1371

[0071] ［実施例１６］

２－（（４－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）メトキシ）エタノール及び２－（（５－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）メトキシ）エタノールの製造

［化27］



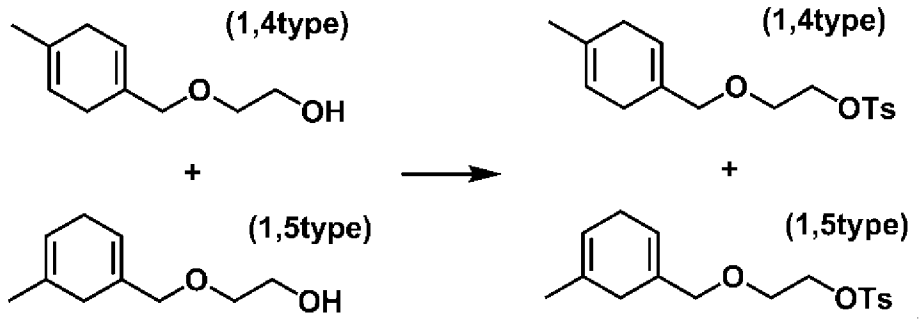
[0072] １，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン（７．７４ｇ、０．０１９ｍｏｌ）、臭化コバルト（４．０５ｇ、０．０１９ｍｏｌ）、ヨウ化亜鉛（１１．８２ｇ、０．０３７ｍｏｌ）、亜鉛（２．４２ｇ、０．０３７ｍｏｌ）をＴＨＦ４６０ｍｌに溶解し、７０℃で１５分攪拌した。室温まで冷却し、イソプレン（７４．８９ｇ、１．１０ｍｏｌ）を加えた後、水浴下、アルキンアルコール（９２．７０ｇ、０．９３ｍｏｌ）をゆっくりと滴下した。３５℃で１時間攪拌した後、溶媒を減圧留去し、得られた粗生成物をクライゼン蒸留（１０１～１１３℃／３ｔｏｒｒ）で精製することにより１０６．６ｇの表題化合物のジエンアルコールを無色油状物質として得た。収率６８．５％（１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝９１／９）。なお、以下のＮＭＲスペクトルデータは主生成物（１，４ｔｙｐｅ）のものである。

[0073] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 5.71 - 5.70 (m, 1H), 5.45 - 5.43 (m, 1H), 3.93 (s, 2H), 3.75 - 3.70 (m, 2H), 3.52 - 3.48 (m, 2H), 2.64 (brs, 4H), 2.31 (brs, 1H), 1.68 (s, 3H);
HRMS (ESI) calcd for $C_{10}H_{17}O$ [M+H]+ 167.1430, found 167.1432

[0074] ［実施例１７］

２－（（４－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）メトキシ）エチル　４－メチルベンゼンスルホン酸塩及び２－（（５－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）メトキシ）エチル　４－メチルベンゼンスルホン酸塩の製造

[化28]



[0075] 実施例１６で得られたジエンアルコール（１００．００ｇ、０．５９ｍｏｌ）、トリエチルアミン（９０．２９ｇ、０．８９ｍｏｌ）、１－メチルイミダゾール（７３．２０ｇ、０．８９ｍｏｌ）をトルエン４００ｍｌに溶解した。氷浴下、ｐ－トルエンスルホニルクロリド（１３０．３３ｇ、０．６８ｍｏｌ）のトルエン溶液（４００ｍｌ）をゆっくりと滴下した後、室温で１時間攪拌した。水を加えて分液し、得られた有機層を１５％硫酸、水、飽和重曹水の順で洗浄した。溶媒を減圧留去し、目的とする表題化合物のトシレート１８８．０１ｇを無色油状物質として得た。収率９８．１％。なお、以下のＮＭＲスペクトルデータは主生成物（１，４ｔｙｐｅ）のものである。

[0076] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.80 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 5.64 - 5.63 (m, 1H), 5.41 - 5.40 (m, 1H), 4.18 - 4.14 (m, 2H), 3.84 (s, 2H), 3.58 - 3.55 (m, 2H), 2.58 (brs, 4H), 2.44 (s, 3H),

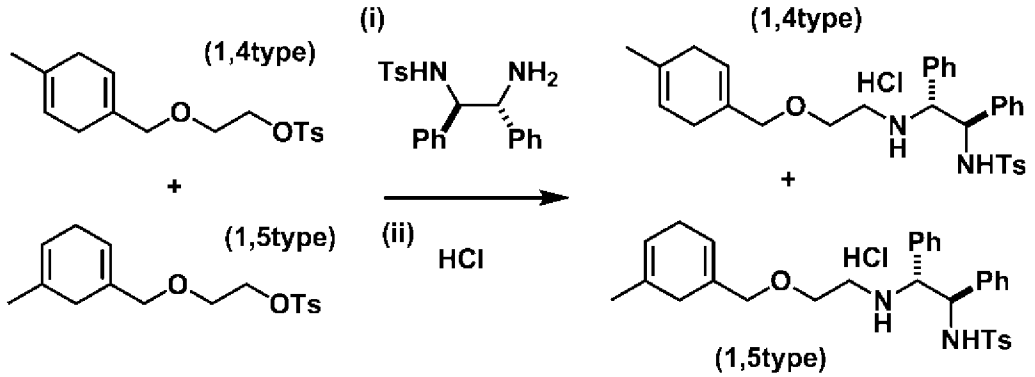
1.67 (s, 3H);

HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{23}O_4S$ [M+H]+ 323.1312, found 323.1325

[0077] ［実施例１８］

４－メチル－Ｎ－（（１Ｒ，２Ｒ）－２－（２－（（４－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）メトキシ）エチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）ベンゼンスルホンアミド塩酸塩及び４－メチル－Ｎ－（（１Ｒ，２Ｒ）－２－（２－（（５－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）メトキシ）エチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）ベンゼンスルホンアミド塩酸塩の製造

[化29]



[0078] 実施例１７で得られたトシレート（２．２ｇ、６．９ｍｍｏｌ）をトルエン１０ｍｌに溶解し、ＤＩＰＥＡ（０．９０ｇ、６．９ｍｍｏｌ）、（Ｒ，Ｒ）－ＴｓＤＰＥＮ（２．５３ｇ、６．９ｍｍｏｌ）を加え、１３５℃で２７時間攪拌した。水を加えて分液し、得られた有機層を水洗後、２０％塩酸を加えた。室温にて１時間攪拌後、氷冷下にて析出した結晶をろ取し、目的とする表題化合物のジアミン塩酸塩３．１４ｇを白色固体として得た。収率８２．３％。なお、以下のＮＭＲスペクトルデータは主生成物（１，４ｔｙｐｅ）のものである。

[0079] H-NMR(d_6-DMSO,300MHz)δ：

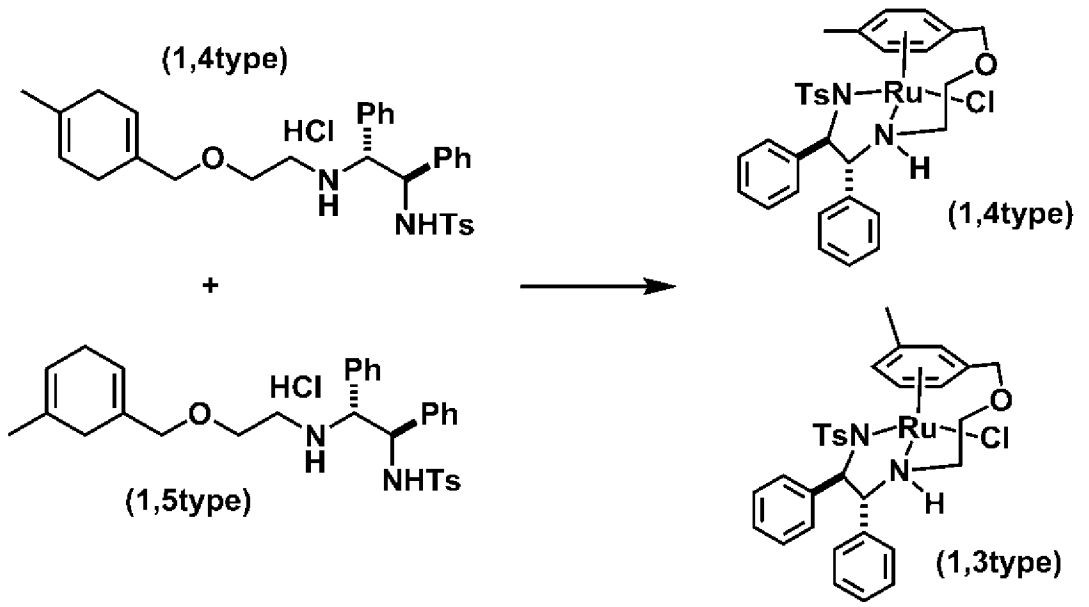
9.76(brs, 1H), 8.98-8.80(m, 2H), 7.30-6.72(m, 14H) ,5.68(m, 1H), 5.42 (m, 1H), 4.84(m, 1H), 4.62(m, 1H), 3.85(s, 2H), 3.61(m, 2H), 3.06-2.80(m, 2H), 2.57(brs, 4H), 2.21(s, 3H), 1.64(s, 3H) ;

HRMS (ESI) calcd for $C_{31}H_{37}N_2O_3S$ [M-Cl]+ 517.2519, found 517.2523

[0080] [実施例１９]

Ｎ－［（１Ｒ，２Ｒ）－１，２－ジフェニル－２－（２－（４－メチルベンジルオキシ）エチルアミノ）－エチル］－４－メチルベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド ルテニウム　モノマー及びＮ－［（１Ｒ，２Ｒ）－１，２－ジフェニル－２－（２－（３－メチルベンジルオキシ）エチルアミノ）－エチル］－４－メチルベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド ルテニウム　モノマーの製造

[化30]



[0081] 実施例１８のジアミン塩酸塩（２５．１５ｇ、４５．２０ｍｍｏｌ）を３－メトキシプロパノール３７５ｍｌ及び水７５ｍｌの混合溶媒に溶解した。三塩化ルテニウム・三水和物（１０．７４ｇ、４１．０９ｍｍｏｌ）、炭酸水素ナトリウム（３．４５ｇ、４１．０９ｍｍｏｌ）を加え、１２０℃で４５分攪拌した。３－メトキシプロパノールを回収後、ＭＩＢＫ４２５ｍｌ、トリエチルアミン（１６．６３ｇ、１６４．４ｍｍｏｌ）を加え、６０℃で１時間攪拌した。０．３Ｍ塩酸で洗浄後、ヘプタンを加えて晶析を行った。析出した結晶をろ取し、表題化合物のルテニウムモノマー２２．２６ｇを得た。収率８３．３％。なお、以下のＮＭＲスペクトルデータは主生成物（１

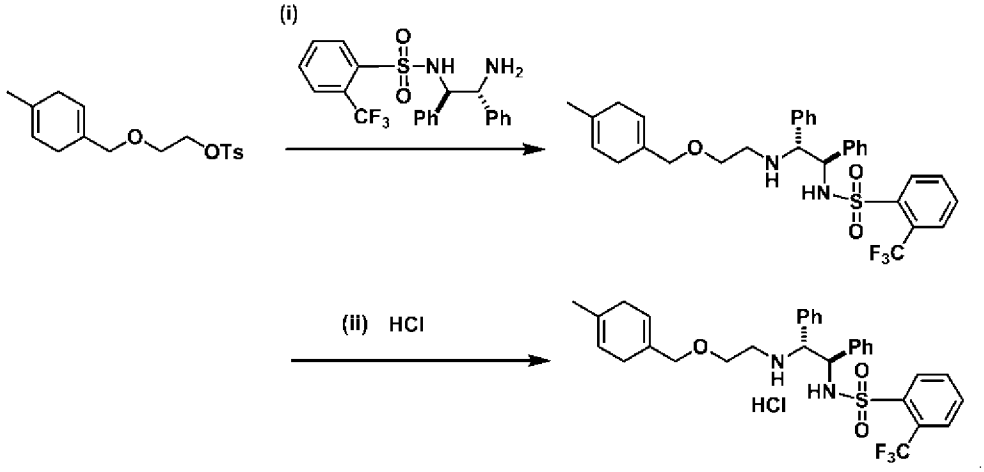
，４ｔｙｐｅ）のものである。

[0082] ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz): δ 7.21 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.17 - 7.08 (m, 4H), 6.88 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.84 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 6.75 - 6.69 (m, 4H), 6.60 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 6.05 (brd, J = 3.6 Hz, 1H), 5.75 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 5.62 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 5.46 (brd, J = 3.6 Hz, 1H), 4.96 - 4.92 (m, 1H), 4.58 - 4.45 (m, 2H), 3.98 - 3.91 (m, 4H), 3 .60 - 3.56 (m, 1H), 3.14 - 3.10 (m, 1H), 2.52 (s, 3H), 2.26 (s, 3H); HRMS (ESI) calcd for $C_{31}H_{34}ClN_2O_3RuS$ [M+H]+ 651.1017, found 651.1008

[0083] ［実施例２０］

Ｎ－（（１Ｒ，２Ｒ）－２－（２－（（４－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）メトキシ）エチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）－２－（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホンアミド塩酸塩の製造

[化31]



[0084] 実施例１７で得られたトシレート８．０７ｇ（２６．１ｍｍｏｌ）をトルエン３１．６ｍｌに溶解し、ＤＩＰＥＡ３．３８ｇ（２６．２ｍｍｏｌ）、（Ｒ，Ｒ）－ｏ－ＴＦＴｓＤＰＥＮ１０．００ｇ（２３．８ｍｍｏｌ）、ヨウ化カリウム４．３４ｇ（２６．２ｍｍｏｌ）を加え、１３５℃で６時間攪拌した。反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製する事により、ジアミンを１０．１ｇ得た。収率７４．５％。その後、ジアミン１０．１ｇ（１７．７ｍｍｏｌ）に対して、ジクロロメタン１１０ｍｌ、

ＨＣｌメタノール溶液（１Ｎ）６５．３ｍｌを加えて、０．５時間攪拌した後、溶媒を除去することにより目的とするジアミン塩酸塩を１１．１ｇ得た。収率９３．９％。

[0085] H-NMR(d_6-DMSO,300MHz)δ：

1.62(m, 3H), 2.60(s, 3H), 2.78 - 3.12(m, 2H), 3.52 - 3.70(m, 2H), 3.86(s, 2H) ,4.75(m, 1H), 4.92(m, 1H), 5.40(m, 1H), 5.68(m, 1H), 6.75 - 7.35(m, 10H), 7.40(t, 1H), 7.50(t, 1H), 7.60(d, 1H), 7.75(d, 1H), 8.90(m, 1H), 8.98(brd, 1H), 9.92(brd, 1H);

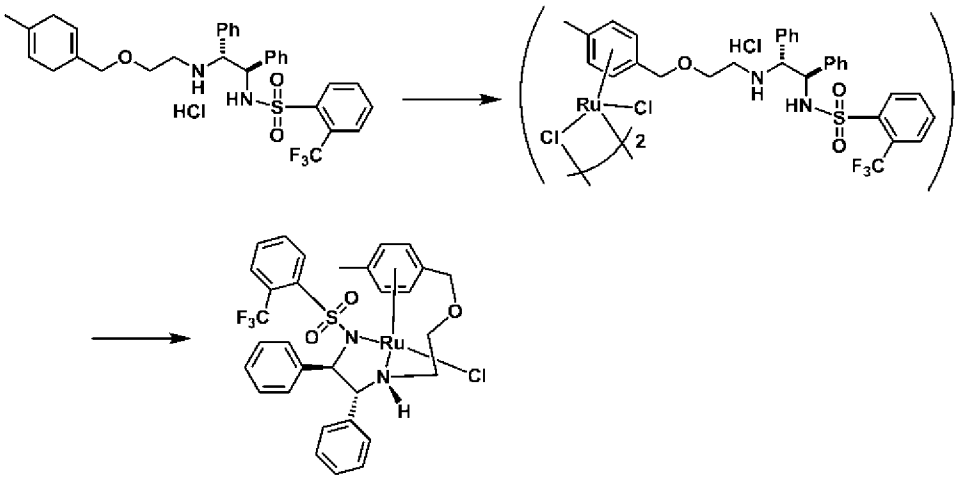
^{19}F-NMR(d_6-DMSO)δ： -57.16

HRMS (ESI) calcd for $C_{31}H_{33}N_2O_3F_3S \cdot HCl$ $[M-Cl]^+$ 571.2237, found 571.244

[0086] ［実施例２１］

Ｎ－［（１Ｒ，２Ｒ）－１，２－ジフェニル－２－（２－（４－メチルベンジルオキシ）エチルアミノ）－エチル］－２－トリフルオロメチルベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド ルテニウム　モノマーの製造

[化32]



[0087] 実施例２０で製造したジアミン塩酸塩５．０ｇ（８．２５ｍｍｏｌ）を３－メトキシプロパノール６６ｍｌ及び水２２ｍｌの混合溶媒に溶解した。三塩化ルテニウム・三水和物１．７９ｇ（６．８６ｍｍｏｌ）、炭酸水素ナトリウム０．５８ｇ（６．８６ｍｍｏｌ）を加え、１２０℃で２時間攪拌した。３－メトキシプロパノールを５０ｍｌ回収後、ＭＩＢＫ７５ｍｌ、トリエ

チルアミン２．７８ｇ（２７．４５ｍｍｏｌ）を加え、６０℃で１時間攪拌した。０．３Ｍ塩酸を加え分液し、得られた有機層を２回水洗した。溶媒を約６０ｍｌ回収して、ヘプタン８５ｍｌを加え晶析を行った。析出した結晶をろ取し、目的とするＲｕ錯体４．６０ｇを得た。収率９５．２％。

[0088] H-NMR(d_6-DMSO,300MHz)δ：

2.50 (s, 3H), 3.15 - 3.20 (m, 1H), 3.70 - 3.82 (m, 2H), 4.00 (m, 2H), 4.15 (m, 1H), 4.40 (m, 1H), 4.80 (m, 1H), 5.10 (d, 1H), 5.45 (d, 1H), 5.62 (d, 1H), 5.70 (d, 1H), 6.38 (d, 1H), 6.50 - 7.50(m, 14H);

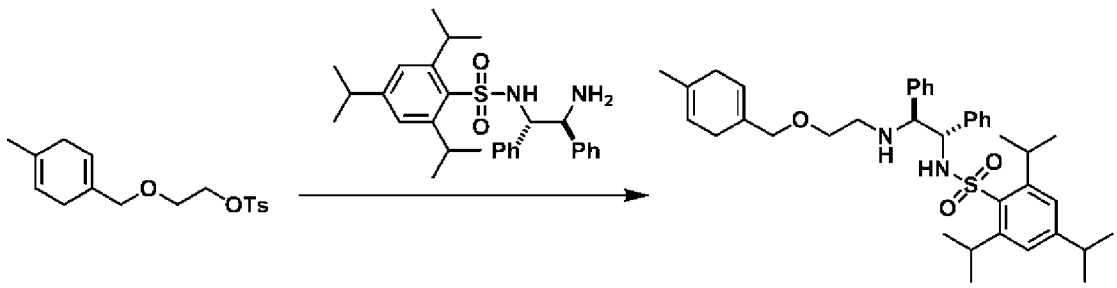
^{19}F-NMR(d_6-DMSO)δ： -58.45

HRMS (ESI) calcd for $C_{31}H_{30}ClN_2O_3F_3RuS$ $[M+H]^+$ 705.7034, found 705.0758

[0089] ［実施例２２］

２，４，６－トリイソプロピル－Ｎ－（（１Ｓ，２Ｓ）－２－（２－（（４－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）メトキシ）エチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）ベンゼンスルホンアミド

[化33]



[0090] 前記実施例１７で得られたトシレート６．０３ｇ（１８．８２ｍｍｏｌ）をトルエン２５ｍｌに溶解し、ＤＩＰＥＡ２．４３ｇ（１８．８２ｍｍｏｌ）、（Ｓ，Ｓ）－ＴＩＰＰｓＤＰＥＮ９．００ｇ（１８．８０ｍｍｏｌ）を加え、１３５℃で１３時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（トルエン／酢酸エチル＝２０／１→１５/1）で精製することにより表題化合物１０．５３ｇを無色油状物質色として得た。収率８９．０％。

[0091] H-NMR($CDCl_3$,300MHz)δ：

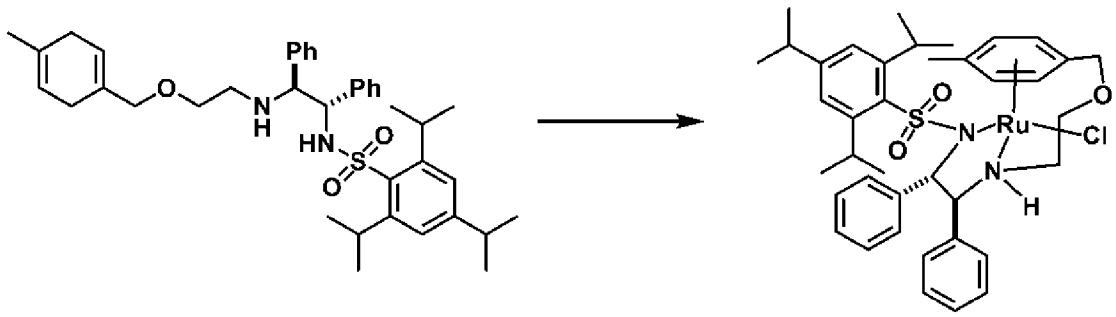
1.06(d, J = 6.9Hz, 3H), 1.21(d, J = 6.9Hz, 3H), 1.87 (brs, 1H), 1.68(s, 3H), 2.60(brs, 4H), 2.71 - 2.48(m, 2H), 3.52-3.34(m, 2H), 3.55(d, J = 8.9Hz, 1H), 3.77(s, 2H), 3.95(septet, J = 6.7Hz, 3H), 4.40(d, J = 8.9Hz,1H), 5.44(m, 1H), 5.64(m, 1H),6.52(brs, 1H), 7.28 - 6.74(m, 12H);

HRMS (ESI) calcd for $C_{39}H_{53}N_2O_3S$ [M+H]+ 629.3771, found 629.3771

[0092] ［実施例２３］

Ｎ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（２－（４－メチルベンジルオキシ）エチルアミノ）－エチル］－２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド ルテニウム　モノマーの製造

[化34]



[0093] 実施例２２で得られたスルホンアミド２．０２ｇ（３．２１ｍｍｏｌ）をメタノール８ｍｌに溶解した。氷冷下で１Ｍ塩酸のメタノール溶液０．６７ｇ（６．４２ｍｍｏｌ）を加え、室温にて２０分間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し得られた残渣を３－メトキシプロパノール３０ｍｌ及び水１８ｍｌの混合溶媒に溶解した。三塩化ルテニウム・三水和物０．７２ｇ（２．７５ｍｍｏｌ）を加え、１２０℃で１時間攪拌した。溶媒を減圧留去し得られた残渣にＩＰＡ３５ｍｌ、トリエチルアミン０．７２ｇ（７．１５ｍｍｏｌ）を加え、６０℃で１時間攪拌した。溶媒を減圧留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（クロロホルム／メタノール＝９７／３→２０／１）で精製することにより目的とするＲｕ錯体１．２８ｇを得た。収率５２．３％。

[0094] H-NMR(CD_2Cl_2,300MHz)δ：

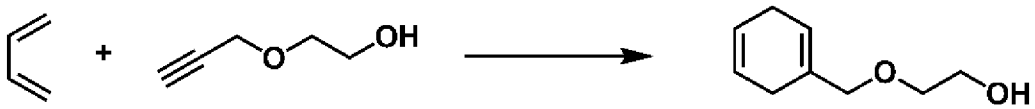
1.0 - 1.2 (m, 18H), 1.70(m, 1H), 2.41(s, 3H), 2.60(m, 1H), 3.05(m, 1H), 3.35(m, 1H),3.68(m, 1H), 3.75(t, 1H), 3.85(m, 2H), 4.18(d, 1H), 4.25(d, 1H), 4.85(brs, 1H), 5.02(d, 1H), 5.30(d, 1H), 5.48(d, 1H), 5.63(d, 1H), 6.35(d, 1H), 6.40 - 6.70(m, 10H), 6.90 - 7.05(m, 3H);

HRMS (ESI) calcd for $C_{39}H_{50}N_2O_3SClRu$ [M+H]+ 763.2269, found 763.2257

[0095] ［実施例２４］

２－（シクロヘキサー１，４－ジエニルメトキシ）エタノールの製造

[化35]



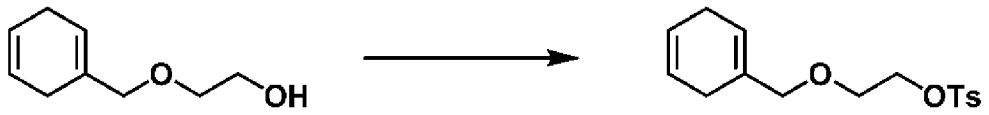
[0096] １，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン（１．７３ｇ、４．４０ｍｍｏｌ）、臭化コバルト（０．８６５ｇ、４．００ｍｍｏｌ）、ヨウ化亜鉛（４．２ｇ、１３．１５ｍｍｏｌ）をジクロロメタン１７５ｍＬに溶解し、３０℃で３０分攪拌した。２－（プロピニルオキシ）エタノール（８．９４ｇ、９１．０ｍｍｏｌ）、ブタジエン（２０ｗｔ％トルエン溶液）（３６．８ｍｌ、１３６．５ｍｍｏｌ）を加えた後、Bu_4NBH_4（１．１ｇ、４．３ｍｍｏｌ）を加えた。４５℃で１時間攪拌した後、溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）で精製することにより表題化合物のアルコール１１．７ｇを無色油状物質として得た。収率８５．０％。

[0097] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 5.80 - 5.60 (m, 3H), 3.92 (s, 1H), 3.72 (t, 2H), 3.48 (t, 2H), 2.75 -2.60 (m, 4H), 2.22 (brs,1H)

[0098] ［実施例２５］

２－（シクロヘキサー１，４－ジエニルメトキシ）エチル　４－メチルベンゼンスルホネートの製造

[化36]



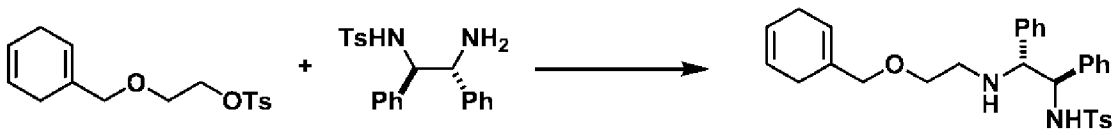
[0099] ２－（シクロヘキサー１，４－ジエニルメトキシ）エタノール（１１．０ｇ、７１．３ｍｍｏｌ）、トリエチルアミン（８．６６ｇ、８５．６ｍｍｏｌ）、１－メチルイミダゾール（７．０ｇ、８５．６ｍｍｏｌ）をトルエン６０ｍＬに溶解した。氷浴下、ｐ－トルエンスルホニルクロリド（１６．３ｇ、８５．６ｍｍｏｌ）のトルエン溶液（４０ｍｌ）をゆっくりと滴下した後、室温で１時間攪拌した。水を加えて分液し、得られた有機層を２Ｍ塩酸及び水で洗浄した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝１０／１→３／１）で精製することにより表題化合物のトシレート２１．０ｇを得た。収率９６％。

[0100] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.80 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 5.70 - 5.60 (m, 3H), 4.18 (t, 2H), 3.82 (s, 2H), 3.58 (t, 2H), 2.75 -2.50 (m, 4 H), 2.43 (s, 3H)

[0101] ［実施例２６］

Ｎ－（（１Ｒ，２Ｒ）－２－（２－（シクロヘキサー１，４－ジエニルメトキシ）エチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）－４－メチルベンゼンスルホンアミドの製造

[化37]



[0102] ２－（シクロヘキサー１，４－ジエニルメトキシ）エチル　４－メチルベンゼンスルホネート（５．０ｇ、１６．２１ｍｍｏｌ）をトルエン３０ｍｌに溶解し、ＤＩＰＥＡ（２．０９ｇ、１６．２１ｍｍｏｌ）、（Ｒ，Ｒ）－ＴｓＤＰＥＮ（５．９４ｇ、１６．２１ｍｍｏｌ）を加え、１３０℃で１３時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラム

クロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝２／１）で精製することにより、表題化合物のジアミンを７．３ｇ得た。収率８９．７％

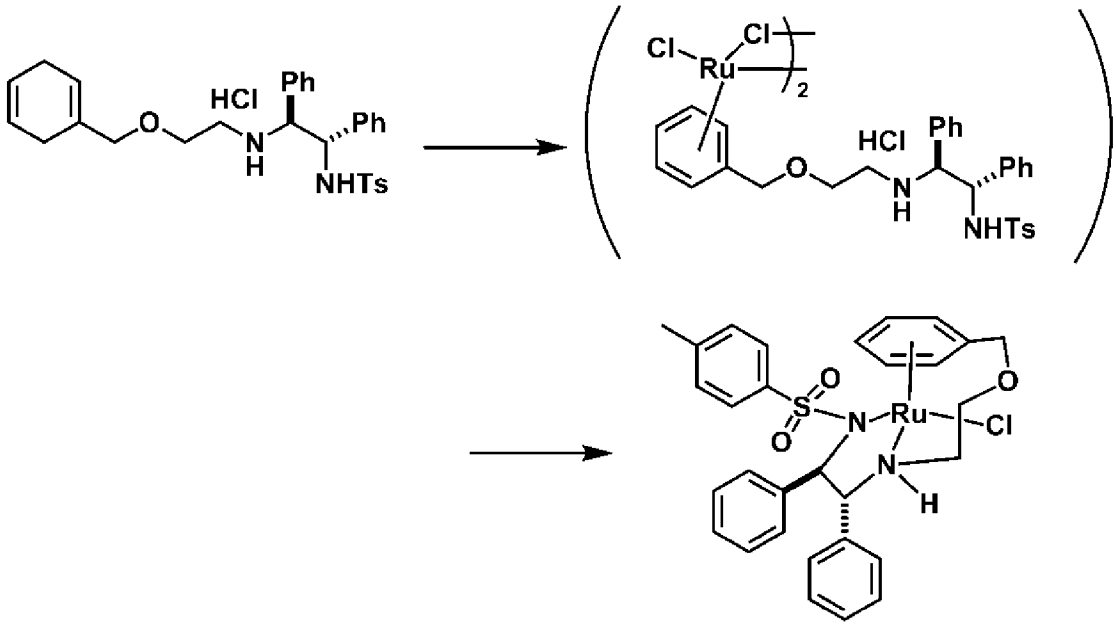
[0103] ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 7.40 (d,2H),7.20 6.90 (m,12H), 6.30 (brs,1H), 5.80 -5.60 (m, 3H), 4.18 (d, 1H), 3.75 (s, 2H), 3.68 (d, 1H), 3.45 3.30 (m, 2H), 2.80 2.65 (m, 2H), 2.65 2.55 (m, 2H), 2.55 -2.40 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.70 (brs, 1H)

HRMS (ESI) calcd for $C_{30}H_{35}N_2O_3S$ $[M+H]^+$ 503.5363, found 503.2383

[0104] ［実施例２７］

Ｎ－［（１Ｒ，２Ｒ）－１，２－ジフェニル－２－（２－ベンジルオキシエチルアミノ）－エチル］－４－メチルベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド ルテニウム　モノマー （Ｂｅｎｚｅｎｅ－Ｔｓ－ＤＥＮＥＢ）の製造

[化38]



[0105] Ｎ－（（１Ｒ，２Ｒ）－２－（２－（シクロヘキサ－１，４－ジエニルメトキシ）エチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）－４－メチルベンゼンスルホンアミド（６．０ｇ，１１．１ｍｍｏｌ）に０．５Ｎ　ＨＣｌ（メタノール溶液）５０ｍｌとメタノール１５０ｍｌを加え室温にて３０分攪拌した後エバポレーターにて溶媒を除去した。得られた白色個体に、三塩化ル

テニウム・三水和物（２．５２ｇ、９．６３ｍｍｏｌ）、炭酸水素ナトリウム（０．８ｇ、９．６ｍｍｏｌ）を加え３－メトキシプロパノール８６ｍｌ及び水１７ｍｌの混合溶媒に溶解させ、１２０℃で１時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣にＭＩＢＫ９７ｍｌ、トリエチルアミン（３．９ｇ，３８．５ｍｍｏｌ）を加え、６０℃にて１時間攪拌した。その後溶媒を減圧除去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製することで表題化合物のルテニウム　モノマーを５．２８ｇ得た。収率８６．０％。

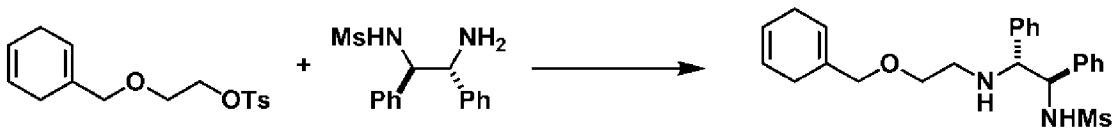
[0106] ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ7.20 -6.55 (m, 14H), 6.35 (m, 1H), 5.95 (m, 1H), 5.83 - 5.78 (m, 3H), 4.80 (d, 1H), 4.40 (d, 1H), 4.35 4.20 (m, 1H), 4.10 4.00 (m, 2H), 3.85 -3.75 (m, 2H), 3.45 - 3.20 (m, 2H), 2.25 (s, 3H)

HRMS (ESI) calcd for $C_{30}H_{31}ClN_2O_3RuS$ $[M+H]^+$ 637.0860, found 637.0858

[0107] ［実施例２８］

Ｎ－（（１Ｒ，２Ｒ）－２－（２－（シクロヘキサー１，４－ジエニルメトキシ）エチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）メタンスルホンアミドの製造

[化39]



[0108] ２－（シクロヘキサー１，４－ジエニルメトキシ）エチル　４－メチルベンゼンスルホネート（３．９５ｇ、１２．８ｍｍｏｌ）をトルエン２４ｍｌに溶解し、ＤＩＰＥＡ（１．６５ｇ、１２．８ｍｍｏｌ）、（Ｒ，Ｒ）－ＭｓＤＰＥＮ（３．７２ｇ、１２．８ｍｍｏｌ）を加え、１３０℃で２３時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝３／１）で精製することにより、表題化合物のジアミンを４．６ｇ得た。収率５６．６％

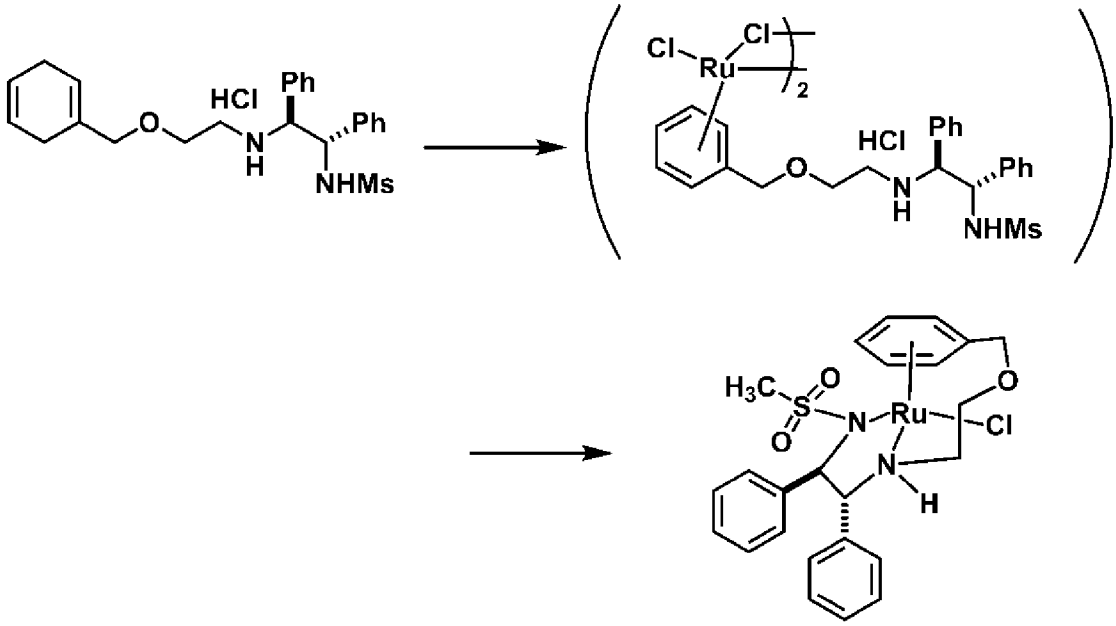
[0109] ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ 7.30 - 7.18 (m, 10H), 6.08 (brs, 1H), 5.8

0 - 5.75 (m, 2H), 5.62 -5.58 (m, 1H), 4.45 (m, 1H), 3.85(d, 1H), 3.75 (s, 2H), 3.45 -3.35 (m, 2H), 2.75 - 2.45 (m, 2H), 2.30 (s, 3H)

[0110] [実施例２９]

Ｎ－［（１Ｒ，２Ｒ）－１，２－ジフェニル－２－（２－ベンジルオキシエチルアミノ）－エチル］メタンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド ルテニウム　モノマー　（Ｂｅｎｚｅｎｅ－Ｍｓ－ＤＥＮＥＢ）の製造

[化40]



[0111] Ｎ－（（１Ｒ，２Ｒ）－２－（２－（シクロヘキサー１，４－ジエニルメトキシ）エチルアミノ）－１，２－ジフェニルエチル）メタンスルホンアミド（４．５ｇ，９．７２ｍｍｏｌ）に０．５Ｎ　ＨＣｌ（メタノール溶液）４５ｍｌとメタノール１２０ｍｌを加え室温にて３０分攪拌した後エバポレーターにて溶媒を除去した。得られた白色個体に、三塩化ルテニウム・三水和物（２．３１ｇ、８．８３ｍｍｏｌ）、炭酸水素ナトリウム（０．７４ｇ、８．８ｍｍｏｌ）を加え３－メトキシプロパノール７９ｍｌ及び水１６ｍｌの混合溶媒に溶解させ、１２０℃で１時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣にＭＩＢＫ８９ｍｌ、トリエチルアミン（３．６ｇ，３５．３ｍｍｏｌ）を加え、６０℃にて１時間攪拌した。その後溶媒を減圧除去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製することで表

題化合物のルテニウム　モノマーを３．７ｇ得た。収率６８．０％。

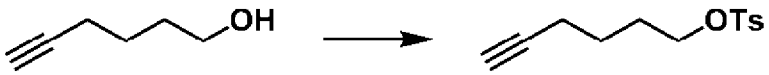
[0112] ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz): δ7.20 -6.80 (m, 10H), 6.20 (m, 1H), 5.83 (m, 2H), 5.75 (m, 2H), 4.80 (d, 2H), 4.35 (d, 2H), 4.20(brs, 1H), 4.10 3 .90 (m, 2H), 3.80 -3.50 (m, 2H), 3.50 - 3.15 (m, 2H), 2.43 (s, 3H)

HRMS (ESI) calcd for $C_{24}H_{27}N_2O_3RuS$ $[M-Cl]^+$ 525.0780, found 525.0775

[0113] ［実施例３０］

５－ヘキシニル　４－メチルベンゼンスルホン酸塩の製造

[化41]



[0114] ５－ヘキシン－１－オール（２．７３ｇ、２７．８２ｍｍｏｌ）、トリエチルアミン（３．３８ｇ、３３．４０ｍｍｏｌ）、１－メチルイミダゾール（２．７４ｇ、３３．３７ｍｍｏｌ）をトルエン３ｍＬに溶解した。氷浴下、ｐ－トルエンスルホニルクロリド（６．３６ｇ、３３．３６ｍｍｏｌ）のトルエン溶液（１２ｍｌ）をゆっくりと滴下した後、室温で１時間攪拌した。水を加えて分液し、得られた有機層を２Ｍ塩酸、水、飽和食塩水の順で洗浄した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝４／１）で精製することにより表題化合物のトシレート７．０ｇを無色油状物質として得た。収率９９．７％。

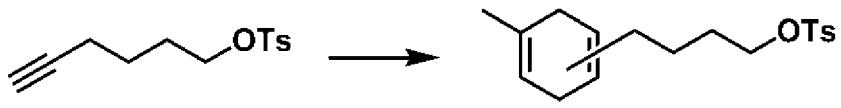
[0115] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.79 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 4.05 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.17 (dt, J = 2.7, 6.9 Hz, 2H), 1.93 (t, J = 2.7 Hz, 1H), 1.83 - 1.74 (m, 2H), 1.62 - 1.51 (m, 2H);

HRMS (ESI) calcd for $C_{13}H_{17}O_3S$ $[M+H]+$ 253.0893, found 253.08333

[0116] ［実施例３１］

４－（４－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）ブチル　４－メチルベンゼンスルホン酸塩及び３－（５－メチルシクロヘキサー１，４－ジエニル）プロピル　４－メチルベンゼンスルホン酸塩の製造

[化42]



(1,4type) + (1,5type)

[0117] １，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン（０．２５g、０．６１ｍｍｏｌ）、臭化コバルト（０．１３ｇ、０．５９ｍｍｏｌ）、ヨウ化亜鉛（０．３８ｇ、１．１９ｍｍｏｌ）、亜鉛（０．０８ｇ、１．２４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ１５ｍｌに溶解し、７０℃で１５分攪拌した。室温まで冷却し、イソプレン（０．９５ｇ、１３．８６ｍｍｏｌ）を加えた後、水浴下、実施例２０で得られたトシレート（３．００ｇ、１１．８９ｍｍｏｌ）をゆっくりと滴下した。３５℃で１時間攪拌した後、溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（ヘキサン／酢酸エチル＝５／１）で精製することにより表題化合物のトシレート３．４１ｇを無色油状物質として得た。収率８９．５％（異性体比：１，４ｔｙｐｅ／１，５ｔｙｐｅ＝７３／２７）。なお、以下のＮＭＲスペクトルデータは２つの異性体の混合物のものである。

[0118] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300MHz): δ 7.80 - 7.77 (m, 2H + 2H'), 7.36 - 7.33 (m, 2H + 2H'), 5.58 - 5.56 (m, 1H'), 5.51 - 5.49 (m, 1H'), 5.39 - 5.38 (m, 1H), 5.35 - 5.34 (m, 1H), 4.05 - 4.01 (m, 2H + 2H'), 2.53 (brs, 4H), 2.45 (s, 3H + 3H'), 2.05 (brs, 4H'), 1.99 (t, J = 7.4Hz, 2H'), 1.91 (t, J = 7.4Hz, 2H), 1.76 (s, 3H'), 1.66 (s, 3H), 1.67 - 1.58 (m, 2H + 2H'), 1.49 - 1.37 (m, 2H + 2H');

HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{24}O_3SNa$ [M+Na]+ 343.1338, found 343.1342

[0119] ［実施例３２］

Ｎ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（４－メチルフェニル）ブチルアミノ）エチル］－４－メチル　ベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　モノマー及びＮ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（３－メチルフェニル）ブチルアミノ）エ

チル］－４－メチル　ベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　モノマーを用いたアセトフェノンを基質とする水素移動反応

[0120] ２５ｍｌシュレンク内で、実施例６で製造したルテニウム錯体４．５ｍｇ（０．００６９４ｍｍｏｌ、Ｓ／Ｃ＝１０００）、アセトフェノン（０．８２ｇ、６．８６ｍｍｏｌ）、及びギ酸－トリエチルアミン（５：２）共沸混合物３．４ｍｌを混合して、６０℃にて５時間反応させた。ＧＣにより反応液の分析を行ったところ、転化率９９．３％で９６．５％ｅｅの（Ｓ）－１－フェニルエタノールが生成していた。

[0121] ［実施例３３］

Ｎ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（４－メチルフェニル）ブチルアミノ）エチル］－メタンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　モノマー及びＮ－［（１Ｓ，２Ｓ）－１，２－ジフェニル－２－（４－（３－メチルフェニル）ブチルアミノ）エチル］－メタンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド　ルテニウム　モノマーを用いたアセトフェノンを基質とする水素移動反応

[0122] ２５ｍｌシュレンク内で、実施例１０で製造したルテニウム錯体（４．０ｍｇ、０．００６９４ｍｍｏｌ、Ｓ／Ｃ＝１０００）、アセトフェノン（０．８２ｇ、６．８６ｍｍｏｌ）、及びギ酸－トリエチルアミン（５：２）共沸混合物３．４ｍｌを混合して、６０℃にて５時間反応させた。ＧＣにより反応液の分析を行ったところ、転化率９９．４％で９４．８％ｅｅの（Ｓ）－１－フェニルエタノールが生成していた。

[0123] ［実施例３４］

Ｎ－［（１Ｒ，２Ｒ）－１，２－ジフェニル－２－（２－ベンジルオキシエチルアミノ）－エチル］－４－メチルベンゼンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド ルテニウム　モノマー　（Ｂｅｎｚｅｎｅ－Ｔｓ－ＤＥＮＥＢ）を用いたアセトフェノンを基質とする水素移動反応

[0124] ２５ｍｌシュレンク内で、実施例２７で製造したルテニウム錯体（３．２ｍｇ、０．００５ｍｍｏｌ、Ｓ／Ｃ＝１０００）、アセトフェノン（０．６

１ｇ、５．０ｍｍｏｌ）及びギ酸－トリエチルアミン（５：２）共沸混合物２．５ｍｌを混合して、６０℃にて５時間反応させた。ＧＣにより反応液の分析を行ったところ、転化率９９．７％で９５．３％ｅｅの（Ｒ）－１－フェニルエタノールが生成していた。

[0125] ［実施例３５］

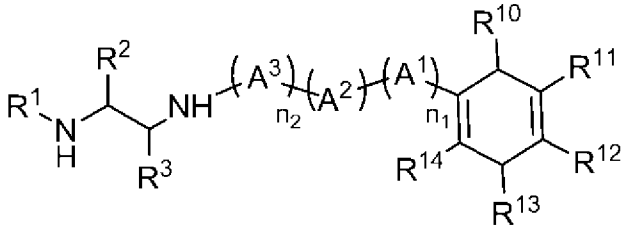
Ｎ－［（１Ｒ，２Ｒ）－１，２－ジフェニル－２－（２－ベンジルオキシエチルアミノ）－エチル］メタンスルホンアミド　アンモニウム　クロリド ルテニウム　モノマー　（Ｂｅｎｚｅｎｅ－Ｍｓ－ＤＥＮＥＢ）を用いたアセトフェノンを基質とする水素移動反応

[0126] ２５ｍｌシュレンク内で、実施例２９で製造したルテニウム錯体（２．８ｍｇ、０．００５ｍｍｏｌ、Ｓ／Ｃ＝１０００）、アセトフェノン（０．６１ｇ、５．０ｍｍｏｌ）及びギ酸－トリエチルアミン（５：２）共沸混合物２．５ｍｌを混合して、６０℃にて５時間反応させた。ＧＣにより反応液の分析を行ったところ、転化率１００％で９４．８％ｅｅの（Ｒ）－１－フェニルエタノールが生成していた。

請求の範囲

［請求項1］ 下記一般式（１）：

［化1］

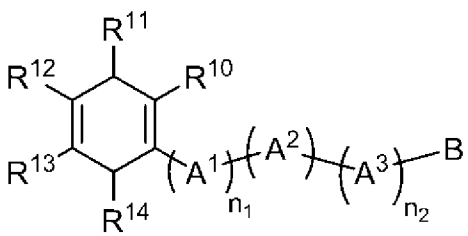


(1)

（式中、Ｒ[1]は炭素数１～１０のアルキル基；ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１０のアルカンスルホニル基；炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアレーンスルホニル基；総炭素数２～１１のアルコキシカルボニル基；又は炭素数１～１０のアルキル基で置換されていてもよいベンゾイル基を示し、Ｒ[2]及びＲ[3]は、それぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基；炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基；又は炭素数３～８のシクロアルキル基を示すか、又はＲ[2]及びＲ[3]は一緒になって環を形成してもよく、Ｒ[10]からＲ[14]は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基又は３置換アルキルシリル基を示し、Ａ[1]及びＡ[3]はメチレンを示し、Ａ[2]は酸素原子又はメチレンを示し、ｎ[1]及びｎ[2]は、それぞれ独立して、１～３である。）

で表される化合物の製造方法であって、下記一般式（２）：

［化2］

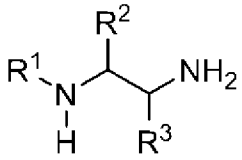


(2)

（式中、R^{10}からR^{14}、A^1からA^3、n_1及びn_2は一般式（１）で定義されたものと同じであり、Ｂはハロゲン原子、アルカンスルホニルオキシ基又はアレーンスルホニルオキシ基を示す。）

で表される化合物と、下記一般式（３）：

[化3]



(3)

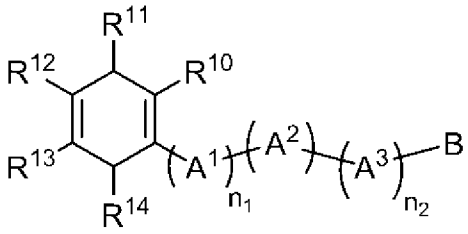
（式中、R^1からR^3は一般式（１）で定義されたものと同じである。）

で表されるジアミン化合物とを反応させることを特徴とする前記製造方法。

[請求項2] 一般式（２）で表される化合物と、一般式（３）で表されるジアミン化合物とを、１００℃から２００℃の温度で反応させる請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 下記一般式（２）：

[化4]



(2)

（式中、R^{10}からR^{14}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基又は３置換アルキルシリル基を示し、A^1及びA^3はメチレンを示し、A^2は酸素原子又はメチレンを示し、Ｂはハロゲン原子、アルカンスルホニルオキシ基又はアレーンスルホニルオキシ基を示し、n_1及びn_2は、それぞれ独立して、１～３である。）

で表される化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/061445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C303/40(2006.01)i, *C07C309/73*(2006.01)i, *C07C311/05*(2006.01)i, *C07C311/18*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C303/00, C07C309/00, C07C311/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2012-67071 A (Takasago International Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), & WO 2012/026201 A1	1-3
A	CHEUNG, Fung K. et al., An investigation into the tether length and substitution pattern of arene-substituted complexes for asymmetric transfer hydrogenation of ketones, Organic Letters, 2007, 9(22), p.4659-4662	1-3
A	MARTINS, Jose E. D. et al., Further 'tethered' Ru(II) catalysts for asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of ketones; the use of a benzylic linker and a cyclohexyldiamine ligand, Journal of Organometallic Chemistry, 2008, 693(23), p.3527-3532	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 June, 2012 (18.06.12)	03 July, 2012 (03.07.12)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６１４４５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C303/40(2006.01)i, C07C309/73(2006.01)i, C07C311/05(2006.01)i, C07C311/18(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C303/00, C07C309/00, C07C311/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P,X	JP 2012-67071 A (高砂香料工業株式会社) 2012.04.05, & WO 2012/026201 A1	1-3
A	CHEUNG, Fung K. et al., An investigation into the tether length and substitution pattern of arene-substituted complexes for asymmetric transfer hydrogenation of ketones, Organic Letters, 2007, 9(22), p.4659-4662	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１８．０６．２０１２	０３．０７．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　８３１８
前田　憲彦
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	MARTINS, Jose E. D. et al., Further 'tethered' Ru(II) catalysts for asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of ketones; the use of a benzylic linker and a cyclohexyldiamine ligand, Journal of Organometallic Chemistry, 2008, 693(23), p.3527-3532	1-3