

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年8月9日 (09.08.2007)

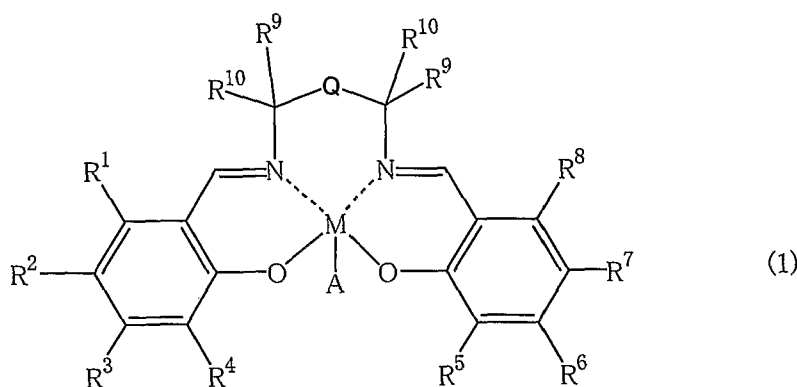
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/089025 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 41/03 (2006.01) C07C 43/23 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) C07C 251/24 (2006.01)
C07B 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/052070
- (22) 国際出願日: 2007年1月31日 (31.01.2007)
- (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2006-024214 2006年2月1日 (01.02.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27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): 佐々木和明 (SASAKI, Kazuaki) [JP/JP]; 〒5670843 大阪府茨木市星見町13-32 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 榎本雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OPTICALLY ACTIVE ALCOHOL COMPOUND

(54) 発明の名称: 光学活性なアルコール化合物の製造法



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an optically active alcohol compound, which is characterized in that a cyclic ether compound and a phenol compound are reacted in the presence of an asymmetric complex which is obtained by reacting an optically active metal complex represented by the formula (1) below with a metal sulfonate. (1) (In the formula, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ independently represent a hydrogen atom, an alkyl group or the like; one of R⁹ and R¹⁰ represents a hydrogen

atom and the other represents a substituted or unsubstituted phenyl group or the like; Q represents a single bond, an alkylene group having 1-4 carbon atoms or the like; M represents a metal ion; and there is no A when the ionic valency of the metal ion is equal to the coordination number of ligands, while A represents a counter ion or a ligand when the ionic valency is different from the coordination number.)

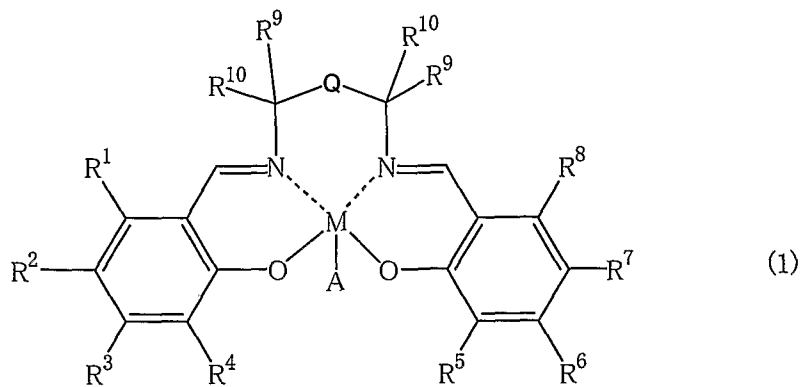
[続葉有]

WO 2007/089025 A1



(57) 要約:

式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ同一または相異なつて、水素原子、アルキル基等を表わす。

R^9 および R^{10} のいずれか一方が水素原子を表わし、他方が、置換もしくは無置換フェニル基等を表わす。

Qは、単結合、炭素数1～4のアルキレン基等を表わす。

Mは金属イオンを表わし、金属イオンのイオン価と配位子の配位数が同一のとき、Aは存在せず、前記イオン価と配位数が相異なるとき、Aは対イオンまたは配位子を表わす。))

で示される光学活性な金属錯体と金属スルホン酸塩とを反応せしめてなる不斉錯体の存在下に、環状エーテル化合物とフェノール化合物とを反応させることを特徴とする光学活性なアルコール化合物の製造法。

明 細 書

光学活性なアルコール化合物の製造法

5 技術分野

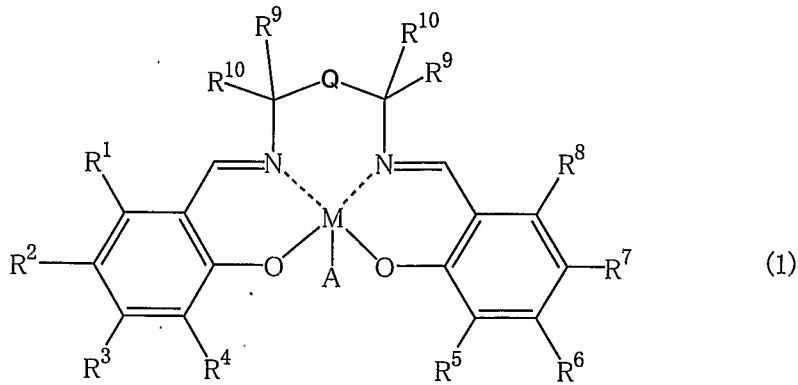
本発明は、光学活性なアルコール化合物の製造法に関する。

背景技術

10 光学活性1-(4-フェノキシフェノキシ)-2-プロパノールに代表される光学
活性なアルコール化合物は、例えば医薬、農薬等の合成中間体として有用である(例えば、
特開昭60-215671号公報および特公平5-59718号公報参照。)。かかる光学
活性なアルコール化合物の製造法として、光学活性なサレン金属錯体を触媒として用いる
フェノール化合物と環状エーテル化合物とを反応させる方法が知られている(例えば、J.
Am. Chem. Soc., 121, 6086-6087 (1999) 参照)。また、光学
15 活性なサレン金属錯体とハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ジアルキルアルミニウム、
トリアルコキシアリウム、ハロゲン化チタン、テトラアルコキシチタン、ハロゲン化
ホウ素およびハロゲン化亜鉛からなる群から選ばれるルイス酸とを反応せしめてなる錯
体触媒を用いて、フェノール化合物と環状エーテル化合物とを反応させる方法も知られて
20 いる(例えば、米国特許第6995110号明細書参照)。しかしながら、光学活性なサ
レン金属錯体が高価であるため、工業的には、さらに高活性な触媒の開発が求められてい
た。

発明の開示

本発明は、式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ同一または相異なつて、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、置換もしくは無置換アリール基、アラルキル基、水

5 酸基、ニトロ基、アミノ基、カルバモイル基、カルボキシル基またはシリル基を表わすか、

または R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの隣接する二つの基が結合して、それらが結合するベンゼン環とともに環を形成して、ナフタレン環を表わす。

R^9 および R^{10} のいずれか一方が水素原子を表わし、他方が、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～4 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 4 のアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも一つで置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基を表わすか、または、異なる炭素原子に結合した R^9 と R^{10} からなる対のうちのいずれか一对が結合してテトラメチレン基を形成し、他方の対がそれぞれ水素原子を表わす。

Q は、単結合もしくは炭素数 1～4 のアルキレン基を表わすか、または、 Q が、 R^9 およ

15 び R^{10} と一緒になって、その 2 位および 2' 位で窒素原子と結合する 1, 1' -ピナフチル基を表わす。

M は金属イオンを表わし、金属イオンのイオン価と配位子の配位数が同一のとき、 A は存在せず、前記イオン価と配位数が相異なるとき、 A は対イオンまたは配位子を表わす。）

で示される光学活性な金属錯体と金属スルホン酸塩とを反応せしめてなる不斉錯体の存在下に、環状エーテル化合物とフェノール化合物とを反応させることを特徴とする光学活性なアルコール化合物の製造法を提供するものである。

20

発明を実施するための最良の形態

まず、上記式(1)で示される光学活性な金属錯体(以下、光学活性な金属錯体(1)と略記する。)と金属スルホン酸塩とを反応せしめてなる新規な不斉錯体について説明する。

光学活性な金属錯体(1)の式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、置換もしくは無置換アリール基、アラルキル基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、カルバモイル基、カルボキシル基またはシリル基を表わす。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

アルキル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1~6の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基が挙げられる。

アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数2~6の直鎖状、分枝鎖状または環状のアルケニル基が挙げられる。

アルキニル基としては、エチニル基、プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、ヘキシニル基等の炭素数2~6の直鎖状または分枝鎖状のアルキニル基が挙げられる。

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、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1~6の直鎖状、分枝鎖状または環状のアルコキシ基が挙げられる。

ハロアルキル基としては、前記アルキル基の少なくとも一つの水素原子が、前記ハロ

ゲン原子で置換されたものが挙げられ、具体的には、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基等が例示される。

5 ハロアルコキシ基としては、前記アルコキシ基の少なくとも一つの水素原子が、前記ハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、具体的には、クロロメトキシ基、クロロエトキシ基、フルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基等が例示される。

10 無置換アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等の炭素数6～10の無置換アリール基が挙げられる。置換アリール基の置換基としては、前記ハロゲン原子、前記アルキル基、前記アルコキシ基、ニトロ基等が挙げられる。かかる置換アリール基の具体例としては、トルイル基、キシリル基、ニトロフェニル基、メトキシフェニル基等が例示される。

アラルキル基としては、前記アルキル基の少なくとも一つの水素原子が、前記置換もしくは無置換アリール基で置換されたものが挙げられ、具体的には、ベンジル基、トリフェニルメチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基等が例示される。

15 シリル基としては、3つの炭化水素基で置換されたシリル基が挙げられ、炭化水素基としては、前記アルキル基、前記置換もしくは無置換アリール基等が挙げられる。具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が例示される。

また、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ およびR⁸ のうちの隣接する二つの基が結合して、それらが結合するベンゼン環とともに環を形成して、ナフタレン環を表わす。

20 上記式(1)中、R⁹ およびR¹⁰ のいずれか一方が水素原子を表わし、他方が、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4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1～4のアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも一つで置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基を表わす。また、異なる炭素原子に結合したR⁹ とR¹⁰ からなる対のうちのいずれか一対が結合してテトラメチレン基を形成し、他方の対がそれぞれ水素原子を表わす。

25 ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

炭素数 1～4 のアルキル基としては、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、*tert*-ブチル基等の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基が挙げられる。ハロゲン原子で置換された炭素数 1～4 のアルキル基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、かかるハロゲン原子で置換された炭素数 1～4 のアルキル基の具体例としては、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基等が例示される。

炭素数 1～4 の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、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基が挙げられる。ハロゲン原子で置換された炭素数 1～4 のアルコキシ基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、かかるハロゲン原子で置換された炭素数 1～4 のアルコキシ基の具体例としては、クロロメトキシ基、クロロエトキシ基、フルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基等が例示される。

ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～4 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 1～4 のアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも一つで置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2-メチル-1-ナフチル基等が挙げられる。

Qは、単結合もしくは炭素数 1～4 のアルキレン基を表わす。また、Qが、R⁹ および R¹⁰ と一緒になって、その 2 位および 2' 位で窒素原子と結合する 1, 1'-ビナフチル基を表わす。炭素数 1～4 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。

上記式(1)中、Mは金属イオンを表わし、金属イオンのイオン価と配位子の配位数が同一のとき、Aは存在せず、前記イオン価と配位数が相異なるとき、Aは対イオンまたは配位子を表わす。

5 金属イオンとしては、例えばコバルトイオン、クロムイオン、マンガンイオン等が挙げられる。対イオンまたは配位子としては、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン；ノナフルオロ-tert-ブトキシドイオン等のパーフルオロアルコキシドイオン；アセテート配位子等が挙げられ、調製が容易である点で、ハロゲン化物イオンが好ましく、ヨウ化物イオンがより好ましい。

かかる光学活性な金属錯体(1)としては、ヨウ化(R,R)-(−)-N,N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルサリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)、塩化(R,R)-(−)-N,N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルサリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)、臭化(R,R)-(−)-N,N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルサリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)、(R,R)-(−)-N,N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルサリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)アセテート、(R,R)-(−)-N,N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルサリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)ノナフルオロ-tert-ブトキシド、(R,R)-(−)-N,N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルサリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)ヘキサフルオロイソプロポキシド、ヨウ化(R,R)-(−)-N,N'-ビス(サリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)、塩化(R,R)-(−)-N,N'-ビス(サリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)、臭化(R,R)-(−)-N,N'-ビス(サリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)、(R,R)-(−)-N,N'-ビス(サリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)アセテート、(R,R)-(−)-N,N'-ビス(サリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)ノナフルオロ-tert-ブトキシド、

ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メチルサ
 リチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、塩化 (R, R) - (-)
 -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メチルサリチリデン) -1, 2-シクロ
 ヘキサンジアミノコバルト (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-te
 5 r t-ブチル-5-メチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト
 (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メチルサリチ
 リデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) アセテート、(R, R) - (-)
 -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メチルサリチリデン) -1, 2-シクロ
 ヘキサンジアミノコバルト (III) ノナフルオロ-tert-ブトキシド、ヨウ化 (R, R)
 10 - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2
 -シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3
 -tert-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバ
 ルト (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-ニ
 トロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、(R, R) - (-)
 15 -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2-シクロ
 ヘキサンジアミノコバルト (III) アセテート、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3
 -tert-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバ
 ルト (III) ノナフルオロ-tert-ブトキシド、

ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メトキシ
 20 サリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、塩化 (R, R) - (-)
 -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メトキシサリチリデン) -1, 2-シク
 ロヘキサンジアミノコバルト (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-t
 ert-ブチル-5-メトキシサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバル
 ト (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メトキシサ
 25 リチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) アセテート、(R, R)
 - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メトキシサリチリデン) -1,

2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) ノナフルオロ-tert-ブトキシド、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサ
5 ジアミノコバルト (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサ
ンジアミノコバルト (III)、
(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチリデン)
-1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) アセテート、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサ
10 ンジアミノコバルト (III) ノナフルオロ-tert-ブトキシド、

ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチルサリチリデン)
-1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -
-ビス (3-tert-ブチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバル
15 ト (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチルサリチリ
デン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、(R, R) - (-) -N, N' -
ビス (3-tert-ブチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト
(III) アセテート、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチルサリチ
リデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) ノナフルオロ-tert-ブ
トキシド、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス [(5-メチル-3-(1-メチ
20 ル-1-フェニルエチル)サリチリデン)-1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、
塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス [(5-メチル-3-(1-メチル-1-フェ
ニルエチル)サリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、臭化 (R,
R) - (-) -N, N' -ビス [(5-メチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル)
サリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、(R, R) - (-) -
25 N, N' -ビス [(5-メチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル)サリチリデン)
-1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) アセテート、(R, R) - (-) -N,

N' -ビス [(5-メチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル) サリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) ノナフルオロ-tert-ブトキシド、

ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-トリフェニルメチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-トリフェニルメチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-トリフェニルメチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) アセテート、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-トリフェニルメチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) ノナフルオロ-tert-ブトキシド、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス [5-tert-ブチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル) サリチリデン] -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス [5-tert-ブチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル) サリチリデン] -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス [5-tert-ブチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル) サリチリデン] -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス [5-tert-ブチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル) サリチリデン] -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) アセテート、(R, R) - (-) -N, N' -ビス [5-tert-ブチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル) サリチリデン] -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) ノナフルオロ-tert-ブトキシド、

ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) -1, 2-ジフェニルエチレンジアミノコバルト (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) -1, 2-ジフェニルエチレンジアミノコバルト (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-

ジーtert-ブチルサリチリデン) -1, 2-ジフェニルエチレンジアミノコバルト
 (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジーtert-ブチルサリチリデ
 ン) -1, 2-ジフェニルエチレンジアミノコバルト (III) アセテート、(R, R) - (-)
 -N, N' -ビス (3, 5-ジーtert-ブチルサリチリデン) -1, 2-ジフェニル
 5 エチレンジアミノコバルト (III) ノナフルオロtert-ブトキシド、(R, R) - (-)
 -N, N' -ビス (3, 5-ジーtert-ブチルサリチリデン) -1, 2-ジフェニル
 エチレンジアミノコバルト (III) ヘキサフルオロイソプロポキシド、ヨウ化 (R, R) -
 (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジーtert-ブチルサリチリデン) -1, 2-シクロ
 ヘキサンジアミノクロム (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジー
 10 tert-ブチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、臭化
 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジーtert-ブチルサリチリデン) -1,
 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5
 -ジーtert-ブチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)
 アセテート、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジーtert-ブチルサリ
 15 チリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III) ノナフルオロtert-ブ
 トキシド、

ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (サリチリデン) -1, 2-シクロヘキ
 サンジアミノクロム (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (サリチリデン)
 -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -
 20 ビス (サリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、(R, R) - (-)
 -N, N' -ビス (サリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III) アセ
 テート、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (サリチリデン) -1, 2-シクロヘキサ
 ンジアミノクロム (III) ノナフルオロtert-ブトキシド、塩化 (R, R) - (-)
 -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メチルサリチリデン) -1, 2-シクロ
 25 ヘキサンジアミノクロム (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-ter
 t-ブチル-5-メチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、

(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III) アセテート、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III) アセテート、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メトキシサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メトキシサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メトキシサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メトキシサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III) アセテート、

ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III) アセテート、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチルサ

リチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III)、臭化 (R, R) - (-)
 -N, N' -ビス (3-tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジア
 ミノクロム (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチルサリチリ
 デン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノクロム (III) アセテート、ヨウ化 (R, R) -
 5 (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2-ジフ
 ェニルエチレンジアミノクロム (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3,
 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミノクロム
 (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリ
 チリデン) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミノクロム (III)、(R, R) - (-) -N,
 10 N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2-ジフェニルエチレ
 ンジアミノクロム (III) アセテート、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ
 -tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミノクロム (III)
 ノナフルオロ-tert-ブトキシド、

ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチ
 15 リリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン (III)、塩化 (R, R) - (-) -
 N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサ
 ンジアミノマンガン (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-
 tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン (III)、(R,
 R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2
 20 -シクロヘキサンジアミノマンガン (III) アセテート、(R, R) - (-) -N, N' -
 ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノ
 マンガン (III) ノナフルオロ-tert-ブトキシド、ヨウ化 (R, R) - (-) -N,
 N' -ビス (サリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン (III)、塩化 (R,
 R) - (-) -N, N' -ビス (サリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノマン
 25 ガン (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (サリチリデン) - 1, 2-シク
 ロヘキサンジアミノマンガン (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (サリチリデン)

-1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン (III) アセテート、

ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-ニトロサ
リチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン (III)、塩化 (R, R) - (-)
-N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2-シクロ
5 ヘキサンジアミノマンガン (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-te
rt-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン
(III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メチルサリチ
リデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン (III) アセテート、(R, R) - (-)
-N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メチルサリチリデン) -1, 2-シクロ
10 ヘキサンジアミノマンガン (III) ノナフルオロ-tert-ブトキシド、(R, R) - (-)
-N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-ニトロサリチリデン) -1, 2-シクロ
ヘキサンジアミノマンガン (III) アセテート、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビ
ス (3-tert-ブチル-5-メトキシサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジ
アミノマンガン (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル
15 -5-メトキシサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン (III)、臭化
(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-メトキシサリチリデ
ン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン (III)、(R, R) - (-) -N, N' -
ビス (3-tert-ブチル-5-メトキシサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジ
アミノマンガン (III) アセテート、

20 ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサ
リチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン (III)、塩化 (R, R) - (-)
-N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチリデン) -1, 2-シクロ
ヘキサンジアミノマンガン (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-te
rt-ブチル-5-クロロサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン
25 (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-クロロサリチ
リデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン (III) アセテート、ヨウ化 (R, R)

- (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキサ
 サンジアミノマンガン (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert
 -ブチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキササンジアミノマンガン (III)、臭化 (R,
 R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチルサリチリデン) -1, 2-シクロ
 5 ヘキササンジアミノマンガン (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-
 ブチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキササンジアミノマンガン (III) アセテート、ヨ
 ウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス [5-メチル-3-(1-メチル-1-フェニル
 エチル) サリチリデン] -1, 2-シクロヘキササンジアミノマンガン (III)、塩化 (R,
 R) - (-) -N, N' -ビス [5-メチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル)
 10 サリチリデン] -1, 2-シクロヘキササンジアミノマンガン (III)、臭化 (R, R) - (-)
 -N, N' -ビス [5-メチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル) サリチリデン]
 -1, 2-シクロヘキササンジアミノマンガン (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス
 [5-メチル-3-(1-メチル-1-フェニルエチル) サリチリデン] -1, 2-シク
 ロヘキササンジアミノマンガン (III) アセテート、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -
 15 ビス (3-tert-ブチル-5-トリフェニルメチルサリチリデン) -1, 2-シクロ
 ヘキササンジアミノマンガン (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-te
 rt-ブチル-5-トリフェニルメチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキササンジアミ
 ノマンガン (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-
 5-トリフェニルメチルサリチリデン) -1, 2-シクロヘキササンジアミノマンガン (III)、
 20 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3-tert-ブチル-5-トリフェニルメチル
 サリチリデン) -1, 2-シクロヘキササンジアミノマンガン (III) アセテート、
 ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス [5-tert-ブチル-3-(1-メ
 チル-1-フェニルエチル) サリチリデン] -1, 2-シクロヘキササンジアミノマンガン
 (III)、塩化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス [5-tert-ブチル-3-(1-
 25 メチル-1-フェニルエチル) サリチリデン] -1, 2-シクロヘキササンジアミノマンガ
 ン (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス [5-tert-ブチル-3-(1

ーメチルー1ーフェニルエチル) サリチリデン] -1, 2-シクロヘキサンジアミノマン
ガン (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス [5-tert-ブチル-3-(1-メ
チル-1-フェニルエチル) サリチリデン] -1, 2-シクロヘキサンジアミノマンガン
(III) アセテート、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert
5 -ブチルサリチリデン) -1, 2-ジフェニルエチレンジアミノマンガン (III)、塩化 (R,
R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) -1, 2
-ジフェニルエチレンジアミノマンガン (III)、臭化 (R, R) - (-) -N, N' -ビ
ス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) -1, 2-ジフェニルエチレンジアミ
ノマンガン (III)、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル
10 サリチリデン) -1, 2-ジフェニルエチレンジアミノマンガン (III) アセテート、(R,
R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) -1, 2
-ジフェニルエチレンジアミノマンガン (III) ノナフルオロ-tert-ブトキシド、お
よび上記した光学活性な金属錯体の立体配置 (R, R) - (-) が (S, S) - (+) に
代わった光学活性な金属錯体等が挙げられる。

15 かかる光学活性な金属錯体 (1) は、市販のものを用いてもよいし、J. Am. Ch
em. Soc., 121, 6086-6087 (1999)、J. Am. Chem. Soc.,
113, 6703-6704 (1991)、J. Org. Chem., 56, 2296-2
298 (1991) 等に記載の公知の方法に準じて製造したものを用いてもよい。

20 金属スルホン酸塩は、金属カチオンとスルホナートアニオンとから構成され、金属カ
チオンとしては、2価または3価の金属カチオンであれば、特に限定されず、例えば、銅
カチオン、スズカチオン、アルミニウムカチオン、インジウムカチオン等を用いることも
できるが、好ましくは、周期律表第2族金属元素、第3族金属元素およびランタノイドか
らなる群から選ばれる少なくとも一つの金属元素のカチオンが用いられる。

25 周期律表第2族元素としては、例えばマグネシウム、カルシウム、バリウム等が挙げ
られ、周期律表第3族元素としては、例えばスカンジウム、イットリウムが挙げられ、ラ
ンタノイドとしては、例えばランタン、セリウム、サマリウム、ガドリニウム、イッテル

ビウム等が挙げられる。なかでも、マグネシウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、サマリウムまたはイッテルビウムがより好ましい。

5 スルホナートアニオンとしては、通常、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルカンスルホナートアニオンが用いられ、なかでも炭素数1～10のパーフルオロアルカンスルホナートアニオンが好ましい。炭素数1～10のパーフルオロアルカンスルホナートアニオンとしては、トリフルオロメタンスルホナートアニオン、ペンタフルオロエタンスルホナートアニオン、ヘプタフルオロプロパンスルホナートアニオン、ノナフルオロブタンスルホナートアニオン、ヘプタデカフルオロオクタンスルホナートアニオン等が挙げられ、入手性の点から、トリフルオロメタンスルホナートアニオンが好ましい。

10 かかる金属スルホン酸塩としては、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、トリフルオロメタンスルホン酸スカンジウム、ノナフルオロブタンスルホン酸スカンジウム、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸スカンジウム、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ランタン、トリフルオロメタンスルホン酸サマリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ガドリニウム、トリフルオロメタンスルホン酸
15 イッテルビウム、ノナフルオロブタンスルホン酸イッテルビウム、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸イッテルビウム等が挙げられる。

金属スルホン酸塩は、市販されているものを用いてもよいし、例えば金属酸化物と対応するスルホン酸化合物とを反応させる方法等の公知の方法に準じて製造したものを用いてもよい。

20 金属スルホン酸塩は、そのまま用いてもよいし、有機溶媒の溶液として用いてもよい。空気や水分に対して不安定な金属スルホン酸塩は、有機溶媒の溶液として用いることが好ましい。かかる有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル溶媒等が挙げられる。

25 金属スルホン酸塩の使用量は特に制限されないが、光学活性な金属錯体(1)1モルに対して、通常0.2～10モル、好ましくは0.5～5モルである。

光学活性な金属錯体(1)と金属スルホン酸塩との反応は、通常有機溶媒中で、両者

を接触、混合させることにより実施される。光学活性な金属錯体（1）と金属スルホン酸塩とが接触、混合されると、反応が起こり、新規な不斉錯体が生成する。

光学活性な金属錯体（1）と金属スルホン酸塩との反応温度は、通常 -50°C ～反応混合物の還流温度、好ましくは $-25\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

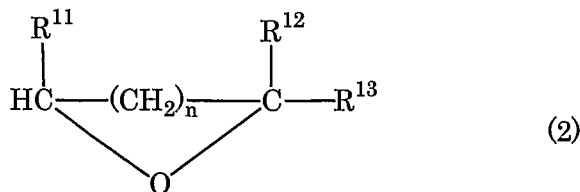
- 5 有機溶媒としては、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル溶媒；トルエン等の芳香族炭化水素溶媒；クロロベンゼン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒；ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒等が挙げられ、その使用量は特に制限されない。

- 10 水分に対して不安定な金属スルホン酸塩を用いた場合、反応系中に水が存在すると、金属スルホン酸塩が分解しやすいため、用いる試剤、溶媒等は予め脱水処理しておくか、例えばモレキュラーシーブス等の脱水剤を反応系に共存させておくことが好ましい。

- 15 光学活性な金属錯体（1）と金属スルホン酸塩とを有機溶媒中で反応させた場合、生成する新規な不斉錯体を含む溶液が得られるが、得られた溶液をそのまま後述する環状エーテル化合物とフェノール化合物との反応に用いてもよいし、例えば得られた溶液を濃縮する等により、新規な不斉錯体を取り出して、後述する環状エーテル化合物とフェノール化合物との反応に用いてもよい。

次に、上述した光学活性な金属錯体（1）と金属スルホン酸塩とを反応せしめてなる新規な不斉錯体の存在下に、環状エーテル化合物とフェノール化合物とを反応させて、光学活性なアルコール化合物を製造する方法について説明する。

- 20 環状エーテル化合物としては、フェノール化合物との反応により開環反応が起こる反応性の環状エーテル化合物であればよく、例えば、式（2）



（式中、 R^{11} は水素原子を、 R^{12} は水素原子もしくは置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基を表わすか、または R^{11} と R^{12} が結合して炭素数2～6のアルキレン基

を表わす。R¹³ は置換されていてもよい炭素数 1～4 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 6～10 のアリール基または置換されていてもよい炭素数 7～20 のアラルキル基を表わす。n は、0 または 1 を表わす。)

で示される環状エーテル化合物が挙げられる。

- 5 炭素数 1～4 のアルキル基としては、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、イソブチル基等の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基が挙げられる。これらのアルキル基上に有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；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、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数 1～4 のアルコキシ基；水酸基等が挙げられる。これらの置換基で置換されたアルキル基の具体例としては、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、ヒドロキシメチル基等が例示される。
- 10

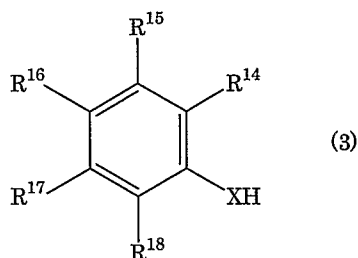
R¹¹ と R¹² が結合して形成する炭素数 2～6 のアルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基が挙げられる。

- 15 炭素数 6～10 のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基が挙げられる。これらのアリール基上に有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；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、イソブチル基等の炭素数 1～4 のアルキル基；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、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数 1～4 のアルコキシ基等が挙げられる。かかる置換基で置換されたアリール基の具体例としては、トルイル基、キシリル基、メトキシフェニル基等が例示される。
- 20

- 置換されていてもよい炭素数 7～20 のアラルキル基としては、前記置換されていてもよいアルキル基の少なくとも一つの水素原子が、前記置換されていてもよいアリール基で置換されたものが挙げられ、具体的には、ベンジル基、トリフェニルメチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基等が例示される。
- 25

かかる環状エーテル化合物としては、プロピレンオキシド、クロロメチルオキシラン、
 プロモメチルオキシラン、ヨードメチルオキシラン、1, 2-エポキシブタン、1, 2-
 エポキシヘキサン、1, 3-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシ-4-メチルペンタン、
 1, 2-エポキシ-3-フェニルプロパン、スチレンオキシド、2, 3-エポキシ-1-
 5 プロパノール、シクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド、1, 2-エポキシシ
 クロオクタン等が挙げられる。好ましい環状エーテル化合物としては、プロピレンオキシ
 ド、1, 2-エポキシブタンが挙げられる。

フェノール化合物としては、フェノール性の水酸基を有するフェノール化合物および
 該フェノール化合物の水酸基の酸素原子が硫黄原子に代わったチオフェノール化合物で
 10 あれば特に制限されず、例えば式(3)



(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表わし、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷ およびR¹⁸ は、
 それぞれ同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、置換されていても
 よい炭素数1~6のアルキル基、置換されていてもよい炭素数1~6のアルコキシ基また
 15 は置換されていてもよいフェノキシ基を表わす。)

で示されるフェノール化合物が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

炭素数1~6のアルキル基としては、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、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の直鎖状も
 20 しくは分枝鎖状のアルキル基が挙げられる。これらのアルキル基上に有していてもよい置
 換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；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、sec
 -ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基等が挙げられる。

かかる置換基で置換されたアルキル基の具体例としては、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基等が挙げられる。

炭素数1~6の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、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルコキシ基が挙げられる。これらのアルコキシ基上に有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；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、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基等が挙げられる。かかる置換基で置換されたアルコキシ基の具体例

10 としては、クロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、メトキシメトキシ基等が挙げられる。

フェノキシ基上に有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；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、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基；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、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；フェノキシ基等が挙げられる。かかる置換基で置換されたフェノキシ基の具体例としては、4-クロロフェノキシ基、2-ブロモフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、4-プロピルフェノキシ基、2-メトキシフェノキシ基、3-メトキシフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-エトキシフェノキシ基、4-フェノキシフェノキシ基等が例示される。

15

20

かかるフェノール化合物としては、フェノール、4-クロロフェノール、2-ブロモフェノール、4-ブロモフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、4-フェノキシフェノール、4-ニトロフェノール、2,3-ジフルオロ-6-ニトロフェノール、チオフェノール、2-ブロモ-4-メチルチオフェノール、4-クロロチオフェノール、

25

4-メトキシチオフェノール、4-フェノキシチオフェノール等が挙げられる。好ましいフェノール化合物としては、フェノール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、4-フェノキシフェノール、4-メトキシチオフェノール、4-フェノキシチオフェノールが挙げられる。

- 5 環状エーテル化合物の使用量は、フェノール化合物1モルに対して、通常2モル以上であり、その上限は特にないが、あまり多すぎると経済的に不利になりやすいため、実用的には10モル以下である。

反応温度は、通常-50℃～反応混合物の還流温度、好ましくは-25～50℃である。

- 10 反応は、不斉錯体、環状エーテル化合物およびフェノール化合物を接触、混合することにより実施され、その混合順序は特に制限されない。

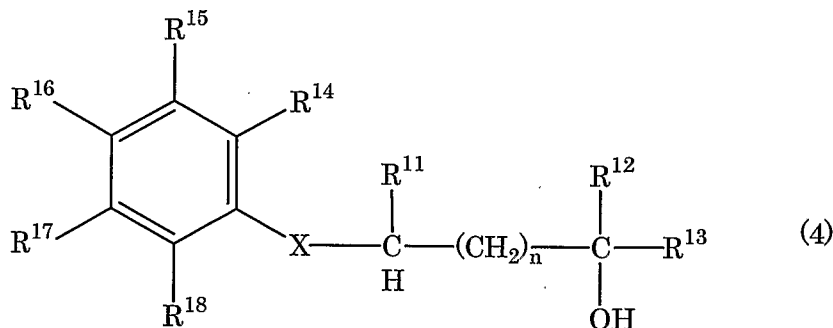
不斉錯体の使用量は、フェノール化合物1モルに対して、通常0.1モル%以上であり、その上限は特に限定されないが、あまり多く用いると経済的に不利になりやすいため、実用的な使用量は、0.1～10モル%、好ましくは0.1～5モル%である。

- 15 通常、反応は有機溶媒の存在下に実施される。有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；トルエン等の芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル溶媒；クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒；等の単独または混合溶媒が挙げられ、その使用量は特に制限されない。

- 20 反応終了後、例えば、反応混合物を濃縮することにより、目的とする光学活性なアルコール化合物を取り出すことができる。また、反応混合物に、水および必要に応じて水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られた有機層を濃縮することにより、光学活性なアルコール化合物を取り出すこともできる。取り出した光学活性なアルコール化合物は、例えば、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィ等の通常の精製手段により、さらに精製
- 25 してもよい。水に不溶の有機溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲ

ン化炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル溶媒；等が挙げられ、その使用量は特に制限されない。

環状エーテル化合物として、式(2)で示される環状エーテル化合物を、フェノール化合物として、式(3)で示されるフェノール化合物をそれぞれ用いた場合には、式(4)



5

(式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、Xおよびnは、それぞれ上記と同一の意味を表わす。)

で示される光学活性なアルコール化合物が得られる。

かくして得られる光学活性なアルコール化合物としては、光学活性1-フェノキシ-
 2-プロパノール、光学活性1-(4-クロロフェノキシ)-2-プロパノール、1-(2-
 10 ブロモフェノキシ)-2-プロパノール、光学活性1-(4-ブロモフェノキシ)-2-
 プロパノール、光学活性1-(2-メチルフェノキシ)-2-プロパノール、1-(3-
 メチルフェノキシ)-2-プロパノール、光学活性1-(4-メチルフェノキシ)-2-
 プロパノール、光学活性1-(2-メトキシフェノキシ)-2-プロパノール、光学活
 15 性1-(3-メトキシフェノキシ)-2-プロパノール、光学活性1-(4-メトキシフ
 エノキシ)-2-プロパノール、1-(4-フェノキシフェノキシ)-2-プロパノール、
 光学活性1-(4-ニトロフェノキシ)-2-プロパノール、光学活性1-(2,3-ジ
 フルオロ-6-ニトロフェノキシ)-2-プロパノール、光学活性1-フェニルチオ-2-
 20 プロパノール、1-(2-ブロモ-4-メチルフェニルチオ)-2-プロパノール、光
 学活性1-(4-クロロフェニルチオ)-2-プロパノール、光学活性1-(4-メトキ
 シフェニルチオ)-2-プロパノール、光学活性1-(4-フェノキシフェニルチオ)-
 2-プロパノール、

光学活性1-フェノキシ-2-ブタノール、光学活性1-(4-クロロフェノキシ)
 -2-ブタノール、光学活性1-(2-ブロモフェノキシ)-2-ブタノール、光学活性
 1-(4-ブロモフェノキシ)-2-ブタノール、光学活性1-(2-メチルフェノキシ)
 -2-ブタノール、光学活性1-(3-メチルフェノキシ)-2-ブタノール、光学活性
 5 1-(4-メチルフェノキシ)-2-ブタノール、光学活性1-(4-メトキシフェノキ
 シ)-2-ブタノール、光学活性1-(4-フェノキシフェノキシ)-2-ブタノール、
 光学活性1-(4-ニトロフェノキシ)-2-ブタノール、光学活性1-(2,3-ジフ
 ルオロ-6-ニトロフェノキシ)-2-ブタノール、光学活性1-フェニルチオ-2-ブ
 タノール、光学活性1-(2-ブロモ-4-メチルフェニルチオ)-2-ブタノール、光
 10 学活性1-(4-クロロフェニルチオ)-2-ブタノール、光学活性1-(4-メトキシ
 フェニルチオ)-2-ブタノール、光学活性1-(4-フェノキシフェニルチオ)-2-
 ブタノール、

光学活性1-フェノキシ-2-ヘキサノール、光学活性1-(4-クロロフェノキシ)
 -2-ヘキサノール、光学活性1-(2-ブロモフェノキシ)-2-ヘキサノール、光学
 15 活性1-(4-ブロモフェノキシ)-2-ヘキサノール、光学活性1-(2-メチルフェ
 ノキシ)-2-ヘキサノール、光学活性1-(3-メチルフェノキシ)-2-ヘキサノー
 ル、1-(4-メチルフェノキシ)-2-ヘキサノール、光学活性1-(4-メトキシフ
 エノキシ)-2-ヘキサノール、光学活性1-(4-フェノキシフェノキシ)-2-ヘキ
 サノール、光学活性1-(4-ニトロフェノキシ)-2-ヘキサノール、光学活性1-(2,
 20 3-ジフルオロ-6-ニトロフェノキシ)-2-ヘキサノール、光学活性1-フェニルチ
 オ-2-ヘキサノール、光学活性1-(2-ブロモ-4-メチルフェニルチオ)-2-ヘ
 キサノール、光学活性1-(4-クロロフェニルチオ)-2-ヘキサノール、光学活性1
 - (4-メトキシフェニルチオ)-2-ヘキサノール、光学活性1-(4-フェノキシフ
 エニルチオ)-2-ヘキサノール、

光学活性2-フェノキシ-1-フェニルエタノール、光学活性2-(4-クロロフェ
 25 ノキシ)-1-フェニルエタノール、光学活性2-(2-ブロモフェノキシ)-1-フェ

ニルエタノール、光学活性 2 - (4 - プロモフェノキシ) - 1 - フェニルエタノール、光
 学活性 2 - (2 - メチルフェノキシ) - 1 - フェニルエタノール、光学活性 2 - (3 - メ
 チルフェノキシ) - 1 - フェニルエタノール、光学活性 2 - (4 - メチルフェノキシ) -
 1 - フェニルエタノール、光学活性 2 - (4 - メトキシフェノキシ) - 1 - フェニルエタ
 5 ノール、光学活性 2 - (4 - フェノキシフェノキシ) - 1 - フェニルエタノール、2 - (4
 - ニトロフェノキシ) - 1 - フェニルエタノール、光学活性 2 - (2, 3 - ジフルオロー
 6 - ニトロフェノキシ) - 1 - フェニルエタノール、光学活性 2 - フェニルチオ - 1 - フェ
 ニルエタノール、光学活性 2 - (2 - プロモ - 4 - メチルフェニルチオ) - 1 - フェニ
 ルエタノール、光学活性 2 - (4 - クロロフェニルチオ) - 1 - フェニルエタノール、光
 10 学活性 2 - (4 - メトキシフェニルチオ) - 1 - フェニルエタノール、光学活性 2 - (4
 - フェノキシフェニルチオ) - 1 - フェニルエタノール、

光学活性 1 - クロロ - 3 - フェノキシ - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロロ - 3
 - (4 - クロロフェノキシ) - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロロ - 3 - (2 - プロ
 15 モフェノキシ) - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロロ - 3 - (4 - プロモフェノキシ)
 - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロロ - 3 - (2 - メチルフェノキシ) - 2 - プロパ
 ノール、光学活性 1 - クロロ - 3 - (3 - メチルフェノキシ) - 2 - プロパノール、光
 学活性 1 - クロロ - 3 - (4 - メチルフェノキシ) - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロ
 ロ - 3 - (2 - メトキシフェノキシ) - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロロ - 3 - (3
 20 - メトキシフェノキシ) - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロロ - 3 - (4 - メトキシ
 フェノキシ) - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロロ - 3 - (4 - フェノキシフェノキ
 シ) - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロロ - 3 - (4 - ニトロフェノキシ) - 2 - プ
 ロパノール、光学活性 1 - クロロ - 3 - (2, 3 - ジフルオロー 6 - ニトロフェノキシ)
 - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロロ - 3 - フェニルチオ - 2 - プロパノール、光
 学活性 1 - クロロ - 3 - (2 - プロモ - 4 - メチルフェニルチオ) - 2 - プロパノール、光
 25 学活性 1 - クロロ - 3 - (4 - クロロフェニルチオ) - 2 - プロパノール、光学活性 1 -
 クロロ - 3 - (4 - メトキシフェニルチオ) - 2 - プロパノール、光学活性 1 - クロロ -

3 - (4-フェノキシフェニルチオ) - 2-プロパノール、

光学活性 1-ブロモ-3-フェノキシ-2-プロパノール、1-ブロモ-3-(4-クロロフェノキシ) - 2-プロパノール、光学活性 1-クロロ-3-(2-ブロモフェノキシ) - 2-プロパノール、光学活性 1-ブロモ-3-(4-ブロモフェノキシ) - 2-
 5 プロパノール、光学活性 1-ブロモ-3-(2-メチルフェノキシ) - 2-プロパノール、
 光学活性 1-ブロモ-3-(3-メチルフェノキシ) - 2-プロパノール、1-ブロモ-
 3-(4-メチルフェノキシ) - 2-プロパノール、光学活性 1-ブロモ-3-(2-メ
 トキシフェノキシ) - 2-プロパノール、光学活性 1-ブロモ-3-(3-メトキシフェ
 ノキシ) - 2-プロパノール、光学活性 1-ブロモ-3-(4-メトキシフェノキシ) -
 10 2-プロパノール、光学活性 1-ブロモ-3-(4-フェノキシフェノキシ) - 2-プロ
 パノール、光学活性 1-ブロモ-3-(4-ニトロフェノキシ) - 2-プロパノール、光
 学活性 1-ブロモ-3-(2, 3-ジフルオロ-6-ニトロフェノキシ) - 2-プロパノ
 ール、光学活性 1-ブロモ-3-フェニルチオ-2-プロパノール、光学活性 1-ブロモ
 -3-(2-ブロモ-4-メチルフェニルチオ) - 2-プロパノール、光学活性 1-ブロ
 15 モ-3-(4-クロロフェニルチオ) - 2-プロパノール、光学活性 1-ブロモ-3-(4
 -メトキシフェニルチオ) - 2-プロパノール、光学活性 1-ブロモ-3-(4-フェノ
 キシフェニルチオ) - 2-プロパノール、

光学活性 3-フェノキシプロパン-1, 2-ジオール、光学活性 3-(4-クロロフ
 エノキシ) プロパン-1, 2-ジオール、光学活性 3-(2-ブロモフェノキシ) プロパ
 20 ン-1, 2-ジオール、光学活性 3-(4-ブロモフェノキシ) プロパン-1, 2-ジ
 オール、光学活性 3-(2-メチルフェノキシ) プロパン-1, 2-ジオール、光学活性 3
 -(3-メチルフェノキシ) プロパン-1, 2-ジオール、光学活性 3-(4-メチルフ
 エノキシ) プロパン-1, 2-ジオール、光学活性 3-(4-メトキシフェノキシ) プロ
 パン-1, 2-ジオール、光学活性 3-(4-フェノキシフェノキシ) プロパン-1, 2
 25 -ジオール、光学活性 3-(4-ニトロフェノキシ) プロパン-1, 2-ジオール、光学
 活性 3-(2, 3-ジフルオロ-6-ニトロフェノキシ) プロパン-1, 2-ジオール、

光学活性 3-フェニルチオプロパン-1, 2-ジオール、光学活性 3-(2-ブロモ-4-メチルフェニルチオ)プロパン-1, 2-ジオール、光学活性 3-(4-クロロフェニルチオ)プロパン-1, 2-ジオール、光学活性 3-(4-メトキシフェニルチオ)プロパン-1, 2-ジオール、光学活性 3-(4-フェノキシフェニルチオ)プロパン-1, 2-ジオール、

光学活性 2-フェノキシシクロヘキサノール、光学活性 2-(4-クロロフェノキシ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(2-ブロモフェノキシ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(4-ブロモフェノキシ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(2-メチルフェノキシ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(3-メチルフェノキシ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(4-メチルフェノキシ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(4-メトキシフェノキシ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(4-フェノキシフェノキシ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(4-ニトロフェノキシ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(2, 3-ジフルオロ-6-ニトロフェノキシ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(フェニルチオ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(2-ブロモ-4-メチルフェニルチオ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(4-クロロフェニルチオ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(4-メトキシフェニルチオ)シクロヘキサノール、光学活性 2-(4-フェノキシフェニルチオ)シクロヘキサノール、

光学活性 2-フェノキシシクロペンタノール、光学活性 2-(4-クロロフェノキシ)シクロペンタノール、光学活性 2-(2-ブロモフェノキシ)シクロペンタノール、光学活性 2-(4-ブロモフェノキシ)シクロペンタノール、光学活性 2-(2-メチルフェノキシ)シクロペンタノール、光学活性 2-(3-メチルフェノキシ)シクロペンタノール、光学活性 2-(4-メチルフェノキシ)シクロペンタノール、光学活性 2-(4-メトキシフェノキシ)シクロペンタノール、光学活性 2-(4-フェノキシフェノキシ)シクロペンタノール、光学活性 2-(4-ニトロフェノキシ)シクロペンタノール、光学活性 2-(2, 3-ジフルオロ-6-ニトロフェノキシ)シクロペンタノール、光学活性 2-(フェニルチオ)シクロペンタノール、光学活性 2-(2-ブロモ-4-メチルフェニ

ルチオ) シクロペンタノール、光学活性 2- (4-クロロフェニルチオ) シクロペンタノール、光学活性 2- (4-メトキシフェニルチオ) シクロペンタノール、光学活性 2- (4-フェノキシフェニルチオ) シクロペンタノール、

光学活性 2-フェノキシシクロオクタノール、光学活性 2- (4-クロロフェノキシ) シクロオクタノール、光学活性 2- (2-ブロモフェノキシ) シクロオクタノール、光学活性 2- (4-ブロモフェノキシ) シクロオクタノール、光学活性 2- (2-メチルフェノキシ) シクロオクタノール、光学活性 2- (3-メチルフェノキシ) シクロオクタノール、光学活性 2- (4-メチルフェノキシ) シクロオクタノール、光学活性 2- (4-メトキシフェノキシ) シクロオクタノール、光学活性 2- (4-フェノキシフェノキシ) シクロオクタノール、光学活性 2- (4-ニトロフェノキシ) シクロオクタノール、光学活性 2- (2, 3-ジフルオロ-6-ニトロフェノキシ) シクロオクタノール、光学活性 2- (フェニルチオ) シクロオクタノール、光学活性 2- (2-ブロモ-4-メチルフェニルチオ) シクロオクタノール、光学活性 2- (4-クロロフェニルチオ) シクロオクタノール、光学活性 2- (4-メトキシフェニルチオ) シクロオクタノール、光学活性 2- (4-フェノキシフェニルチオ) シクロオクタノール等が挙げられる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、収率は、高速液体クロマトグラフィ分析の結果より算出し、光学純度は、光学活性カラム (CHIRALCEL OD: ダイセル化学社製) を用いた高速液体クロマトグラフィ分析の結果より算出した。

実施例 1

窒素置換したフラスコに、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-tert-butylsalicylidene) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (II) 150.9 mg および tert-butyl methyl ether 9.5 mL を仕込み、さらに、0.25 M

のヨウ素/*tert*-ブチルメチルエーテル溶液0.5mLを加え、室温で30分間攪拌し、ヨウ化(R,R)-(−)-N,N'-ビス(3,5-ジ-*tert*-ブチルサリチリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミノコバルト(III)を含む混合物を得た。得られた混合物に、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム134mgを加えて30分間攪拌し、触媒液を調製した。該触媒液を5℃まで冷却し、フェノール4.71gおよびプロピレンオキシド6.39gを加え、同温度で20時間攪拌し、反応させた。反応終了後、反応混合物を濃縮し、1-フェノキシ-2-プロパノールを含む油状物を得た。

収率：95% (フェノール基準)、光学純度：96.7% e. e. (S体)

10 実施例2

実施例1において、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム134mgに代えて、トリフルオロメタンスルホン酸サマリウム149mgを用いた以外は実施例1と同様に実施して、1-フェノキシ-2-プロパノールを含む油状物を得た。

収率：90% (フェノール基準)、光学純度：96.4% e. e. (S体)

15

実施例3

実施例1において、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム134mgに代えて、トリフルオロメタンスルホン酸イッテルビウム155mgを用いた以外は実施例1と同様に実施して、1-フェノキシ-2-プロパノールを含む油状物を得た。

収率：86% (フェノール基準)、光学純度：96.4% e. e. (S体)

20

実施例4

実施例1において、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム134mgに代えて、トリフルオロメタンスルホン酸スカンジウム123mgを用いた以外は実施例1と同様に実施して、1-フェノキシ-2-プロパノールを含む油状物を得た。

収率：85% (フェノール基準)、光学純度：95.9% e. e. (S体)

25

実施例 5

実施例 1 において、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム 134 mg に代えて、
トリフルオロメタンスルホン酸ランタン 147 mg を用いた以外は実施例 1 と同様に実
5 施して、1-フェノキシ-2-プロパノールを含む油状物を得た。

収率：84% (フェノール基準)、光学純度：96.5% e. e. (S体)

比較例 1

窒素置換したフラスコに、(R, R) - (-) - N, N' - ビス (3, 5-ジ-*tert*-
10 *tert*-ブチルサリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (II) 150.
9 mg および *tert*-ブチルメチルエーテル 9.25 mL を仕込み、さらに、0.25
M のヨウ素 / *tert*-ブチルメチルエーテル溶液 0.5 mL を加え、室温で 30 分間攪
拌し、ヨウ化 (R, R) - (-) - N, N' - ビス (3, 5-ジ-*tert*-
15 *tert*-ブチルサリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) を含む混合物を得た。得ら
れた混合物に、1.0 M テトライソプロポキシチタン / *tert*-ブチルメチルエーテル
溶液 0.25 mL を加えて 30 分間攪拌し、触媒液を調製した。該触媒液を 5℃ まで冷却
し、フェノール 4.71 g およびプロピレンオキシド 8.71 g を加え、同温度で 20 時
間攪拌し、反応させた。反応終了後、反応混合物を濃縮し、1-フェノキシ-2-プロパ
20 ノールを含む油状物を得た。

収率：82% (フェノール基準)、光学純度：97.2% e. e. (S体)

実施例 6

窒素置換したフラスコに、(R, R) - (-) - N, N' - ビス (3, 5-ジ-*tert*-
25 *tert*-ブチルサリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (II) 301.
9 mg および *tert*-ブチルメチルエーテル 9.0 mL を仕込み、さらに、0.25 M
のヨウ素 / *tert*-ブチルメチルエーテル溶液 1.0 mL を加え、室温で 30 分間攪拌

し、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチ
リデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) を含む混合物を得た。得られ
た混合物に、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム 161 mg を加えて 30 分間攪
拌し、触媒液を調製した。該触媒液を 5℃ まで冷却し、フェノール 4.71 g およびプロ
5 ピレンオキシド 6.39 g を加え、同温度で 20 時間攪拌し、反応させた。反応終了後、
反応混合物を濃縮し、1-フェノキシ-2-プロパノールを含む油状物を得た。
収率：88% (フェノール基準)、光学純度：96.9% e. e. (S 体)

実施例 7

10 窒素置換したフラスコに、(R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-
butylsali-
cylidene) -1, 2-cyclohexanediaminocobalt (II) 301.
9 mg および tert-butyl methyl ether 3.0 mL を仕込み、さらに、0.25 M
のヨウ素 / tert-butyl methyl ether 溶液 1.0 mL を加え、室温で 30 分間攪拌
し、ヨウ化 (R, R) - (-) -N, N' -ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチ
15 リデン) -1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) を含む混合物を得た。得られ
た混合物に、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム 268 mg を加えて 30 分間攪
拌し、触媒液を調製した。該触媒液を 5℃ まで冷却し、2-メトキシフェノール 1.24
g および 2-クロロメチルオキシラン 2.78 g を加え、同温度で 20 時間攪拌し、反応
させた。反応終了後、反応混合物を濃縮し、1-クロロ-3-(2-メトキシフェノキシ)
20 -2-プロパノールを含む油状物を得た。
収率：59% (2-メトキシフェノール基準)、光学純度：84.2% e. e. (S 体)

実施例 8

25 実施例 7 において、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム 268 mg に代えて、
トリフルオロメタンスルホン酸イッテルビウム 310 mg を用いた以外は、実施例 7 と同
様に実施して、1-クロロ-3-(2-メトキシフェノキシ)-2-プロパノールを含む

油状物を得た。

収率：71%（2-メトキシフェノール基準）、光学純度：87.3% e. e. (S体)

実施例 9

- 5 窒素置換したフラスコに、(R, R) - (-) - N, N' - ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (II) 301.9 mg および tert-ブチルメチルエーテル 4.0 mL を仕込み、さらに、0.25 M のヨウ素 / tert-ブチルメチルエーテル溶液 1.0 mL を加え、室温で 30 分間攪拌し、ヨウ化 (R, R) - (-) - N, N' - ビス (3, 5-ジ-tert-ブチルサリチリデン) - 1, 2-シクロヘキサンジアミノコバルト (III) を含む混合物を得た。得られた混合物に、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム 268 mg を加えて 30 分間攪拌し、触媒液を調製した。該触媒液を 5℃ まで冷却し、2-メトキシフェノール 3.10 g および 2-クロロメチルオキシラン 6.94 g を加え、同温度で 94 時間攪拌し、反応させた。反応終了後、反応混合物を濃縮して、1-クロロ-3-(2-メトキシフェノキシ) - 2-プロパノールを含む油状物を得た。
- 10
- 15

収率：82%（2-メトキシフェノール基準）、光学純度：85.2% e. e. (S体)

比較例 2

- 実施例 7 において、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム 268 mg に代えて、
- 20 1.0 M テトライソプロポキシチタン / tert-ブチルメチルエーテル溶液 1.0 mL を用いた以外は、実施例 7 と同様に実施して、1-クロロ-3-(2-メトキシフェノキシ) - 2-プロパノールを含む油状物を得た。

収率：37%（2-メトキシフェノール基準）、光学純度：65.3% e. e. (S体)

25 実施例 10

実施例 1 において、フェノールに代えて、4-フェノキシフェノールを用いる以外は、

実施例 1 と同様に実施することにより、光学活性な 1 - (4 - フェノキシフェノキシ) - 2 - プロパノールを含む油状物を得ることができる。

実施例 1 1

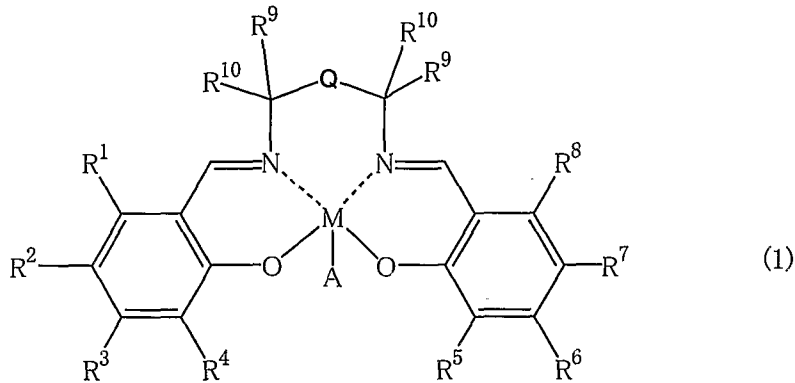
- 5 実施例 6 において、フェノールに代えて、4 - フェノキシフェノールを用いる以外は、実施例 6 と同様に実施することにより、光学活性な 1 - (4 - フェノキシフェノキシ) - 2 - プロパノールを含む油状物を得ることができる。

産業上の利用可能性

- 10 本発明の不斉錯体は、環状エーテル化合物とフェノール化合物との反応において、高い触媒活性を示すため、該不斉錯体を用いることにより、工業的に、より有利に光学活性アルコール化合物を製造することができる。

請求の範囲

1. 式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ同一または相異なつて、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、置換もしくは無置換アリール基、アラルキル基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、カルバモイル基、カルボキシル基またはシリル基を表わすか、または R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの隣接する二つの基が結合して、それらが結合するベンゼン環とともに環を形成して、ナフタレン環を表わす。

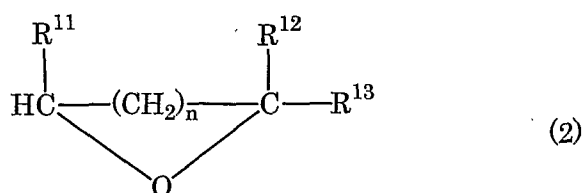
R^9 および R^{10} のいずれか一方が水素原子を表わし、他方が、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1~4 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1~4 のアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも一つで置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基を表わすか、または、異なる炭素原子に結合した R^9 と R^{10} からなる対のうちのいずれか一对が結合してテトラメチレン基を形成し、他方の対がそれぞれ水素原子を表わす。

Q は、単結合もしくは炭素数 1~4 のアルキレン基を表わすか、または、Q が、 R^9 および R^{10} と一緒になって、その 2 位および 2' 位で窒素原子と結合する 1, 1'-ビナフチル基を表わす。

M は金属イオンを表わし、金属イオンのイオン価と配位子の配位数が同一のとき、A は存

在せず、前記イオン価と配位数が相異なるとき、Aは対イオンまたは配位子を表わす。) 示される光学活性な金属錯体と金属スルホン酸塩とを反応せしめてなる不斉錯体の存在下に、環状エーテル化合物とフェノール化合物とを反応させることを特徴とする光学活性なアルコール化合物の製造法。

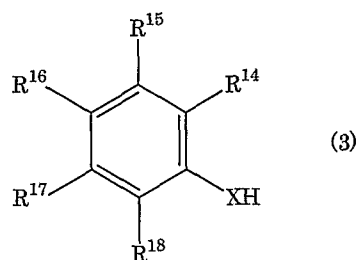
2. 環状エーテル化合物が、式(2)



(式中、R¹¹ は水素原子を、R¹² は水素原子もしくは置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基を表わすか、またはR¹¹ とR¹² が結合して炭素数2～6のアルキレン基を表わす。R¹³ は置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基または置換されていてもよい炭素数7～20のアラルキル基を表わす。nは、0または1を表わす。)

で示される環状エーテル化合物であり、

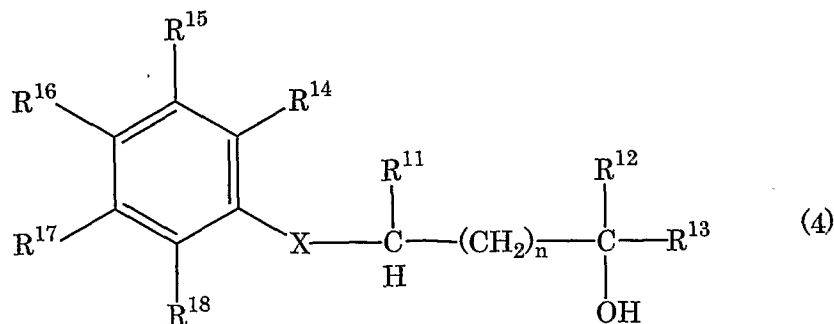
フェノール化合物が、式(3)



(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表わし、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷ およびR¹⁸ は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、置換されていてもよい炭素数1～6のアルコキシ基または置換されていてもよいフェノキシ基を表わす。)

で示されるフェノール化合物であり、

光学活性なアルコール化合物が、式(4)



(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 X および n は、それぞれ上記と同一の意味を表わす。)

で示される光学活性なアルコール化合物である請求の範囲第1項に記載の光学活性なアルコール化合物の製造法。

3. 金属スルホン酸塩が、金属カチオンと炭素数1~10のパーフルオロアルカンスルホナートアニオンとから構成される金属スルホン酸塩である請求の範囲第1項または第2項に記載の光学活性なアルコール化合物の製造法。

4. 炭素数1~10のパーフルオロアルカンスルホナートアニオンが、トリフルオロメタンスルホナートアニオンである請求の範囲第3項に記載の光学活性なアルコール化合物の製造法。

5. 金属カチオンが、周期律表第2族元素、第3族元素およびランタノイドから選ばれる少なくとも一つの金属元素のカチオンである請求の範囲第3項に記載の光学活性なアルコール化合物の製造法。

6. 周期律表第2族元素、第3族元素およびランタノイドから選ばれる少なくとも一つの金属元素が、マグネシウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、サマリウムおよびイッテルビウムからなる群から選ばれる少なくとも一つの金属元素である請求の範囲第5項に記載の光学活性なアルコール化合物の製造法。

7. M が、コバルトイオン、クロムイオンまたはマンガンイオンである請求の範囲第1項または第2項に記載の光学活性なアルコール化合物の製造方法。

8. A が、ハロゲン化物イオンである請求の範囲第1項または第2項に記載の光学活性なアルコール化合物の製造方法。

9. 請求項1に記載の光学活性な金属錯体と金属スルホン酸塩とを反応せしめてなる不斉錯体。

10. 金属スルホン酸塩が、金属カチオンと炭素数1~10のパーフルオロアルカンスルホナートアニオンとから構成される金属スルホン酸塩である請求の範囲第9に記載の不斉錯体。

11. 炭素数1~10のパーフルオロアルカンスルホナートアニオンが、トリフルオロメタンスルホナートアニオンである請求の範囲第10項に記載の不斉錯体。

12. 金属カチオンが、周期律表第2族元素、第3族元素およびランタノイドから選ばれる少なくとも一つの金属元素のカチオンである請求の範囲第10項に記載の不斉錯体。

13. 周期律表第2族元素、第3族元素およびランタノイドから選ばれる少なくとも一つの金属元素が、マグネシウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、サマリウムおよびイッテルビウムからなる群から選ばれる少なくとも一つの金属元素である請求の範囲第12項に記載の不斉錯体。

14. Mが、コバルトイオン、クロムイオンまたはマンガンイオンである請求の範囲第9項に記載の不斉錯体。

15. Aが、ハロゲン化物イオンである請求の範囲第9項に記載の不斉錯体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C41/03(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07B53/00(2006.01)i, C07C43/23(2006.01)i, C07C251/24(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)
C07C41/00, B01J31/00, C07B53/00, C07C43/00, C07C251/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-538838 A (Rhoda Pharma Solutions Inc.), 22 December, 2005 (22.12.05), Pages 20 to 26 & US 2004/53779 A1 & EP 1560649 A1 & WO 2004/26469 A1	9-15
X	JP 10-330389 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Pages 3 to 8 (Family: none)	9-15
A	JP 2003-2854 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Pages 4 to 13 & US 2004/77487 A1 & WO 2002/85516 A1 & EP 1380342 A1	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15 March, 2007 (15.03.07)	Date of mailing of the international search report 10 April, 2007 (10.04.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052070

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LEPAGE, Carmela R. Jackson et al., The oxidation of sulfides by chromium(V), Canadian Journal of Chemistry, 2003, 81(1), p.75-80	9-15
X	SAMSEL, E. G. et al., Mechanism of the chromium-catalyzed epoxidation of olefins. Role of oxochromium(V) cations, Journal of the American Chemical Society, 1985, 107(25), p.7606-7617	9-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C41/03(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07B53/00(2006.01)i, C07C43/23(2006.01)i, C07C251/24(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. C07C41/00, B01J31/00, C07B53/00, C07C43/00, C07C251/00

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	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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)

CAplus(STN), 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 請求の範囲の番号
X	JP 2005-538838 A(ローディア ファーマ ソリューションズ インコーポレイティド)2005.12.22 第20-26頁 & US 2004/53779 A1 & EP 1560649 A1 & WO 2004/26469 A1	9-15
X	JP 10-330389 A(日産化学工業株式会社)1998.12.15 第3-8頁 (ファミリーなし)	9-15
A	JP 2003-2854 A(住友化学工業株式会社)2003.01.08 第4-13頁 & US 2004/77487 A1 & WO 2002/85516 A1 & EP 1380342 A1	1-15

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

15.03.2007

国際調査報告の発送日

10.04.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)

前田 憲彦

4H

8318

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 請求の範囲の番号
X	LEPAGE, Carmela R. Jackson et al., The oxidation of sulfides by chromium(V), Canadian Journal of Chemistry, 2003, 81(1), p.75-80	9-15
X	SAMSEL, E. G. et al., Mechanism of the chromium-catalyzed epoxidation of olefins. Role of oxochromium(V) cations, Journal of the American Chemical Society, 1985, 107(25), p.7606-7617	9-15