

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808473. X

[51] Int. Cl.

B01J 31/22 (2006.01)

C07B 53/00 (2006.01)

C07C 41/03 (2006.01)

C07C 43/23 (2006.01)

C07D 213/64 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1281320C

[22] 申请日 2002.4.17 [21] 申请号 02808473. X

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 18 [33] JP [31] 119307/2001

[32] 2001. 9. 28 [33] JP [31] 300868/2001

[32] 2001. 9. 28 [33] JP [31] 300869/2001

[32] 2001. 9. 28 [33] JP [31] 300870/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/003791 2002.4.17

[87] 国际公布 WO2002/085516 日 2002.10.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.17

[71] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 佐佐木和明

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 庞立志

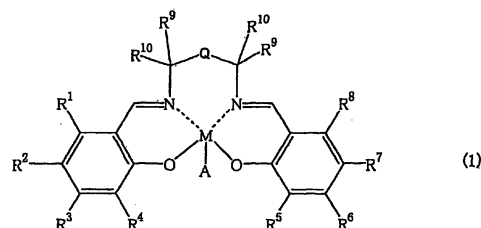
权利要求书 6 页 说明书 43 页

[54] 发明名称

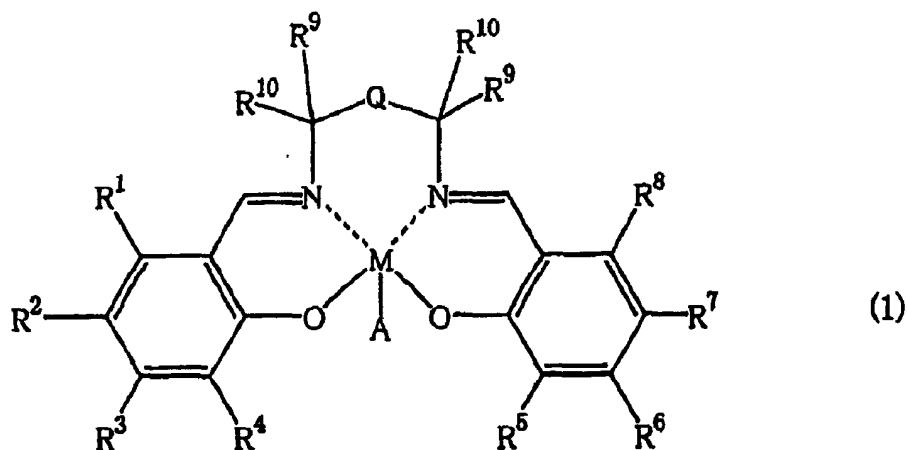
络合物催化剂、该络合物催化剂的制造方法
以及使用该络合物催化剂的醇衍生物的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种以式(1)所示的金属络合物和路易斯酸作为成分的(不对称)络合物催化剂、该络合物催化剂的制备方法、在该络合物催化剂的存在下使环醚化合物与酚衍生物反应为特征的(旋光活性)醇衍生物的制备方法、以及使该醇衍生物与卤代含氮杂环化合物在碱的存在下反应来制备(旋光活性)含氮杂环化合物的方法:(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自相同或不同, 为氢原子、卤原子、烷基等, R^9 和 R^{10} 中的任一个表示氢原子, 另一个表示碳原子数 1~4 的烷基等, Q 为单键或碳原子数 1~4 的亚烷基等, M 为金属离子, A 为用于使其均衡的平衡离子或配体。)



1. 一种络合物催化剂, 其中, 以式(1)所示的金属络合物和路易斯酸作为成分:



5

式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自相同或不同, 为氢原子、卤原子、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、羟基、硝基、氨基、氨基甲酰基、羧基、取代或未取代的芳基、或甲硅烷基, 或者, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中, 相邻的两个基团结合在一起与它们所键合的苯环共同形成环, 表示萘环;

10

R^9 和 R^{10} 中的任一个表示氢原子,

另一个表示可以被选自碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基和卤原子的至少一个取代基取代的苯基或萘基, 或者, 由键合到不同碳原子上的 R^9 和 R^{10} 构成的任一组在其末端相互结合在一起, 表示四亚甲基, 其余的一组表示氢原子;

15

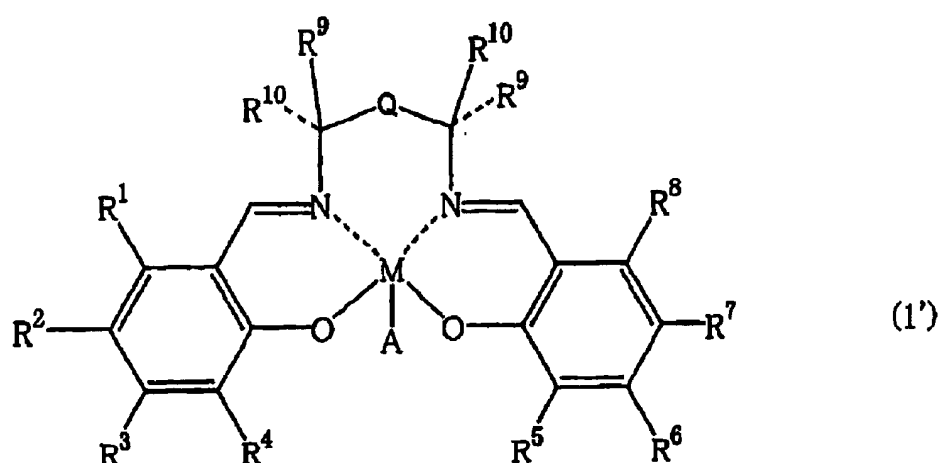
Q为单键或碳原子数1~4的亚烷基,

或者, 与 R^9 、 R^{10} 结合在一起, 表示2位和2'位键合到氮原子上的1,1'-联萘基,

M为金属离子, A为均衡用抗衡离子或配体。

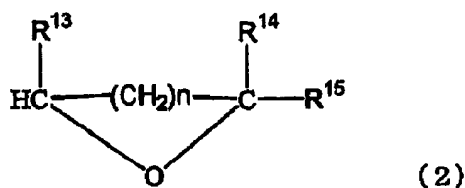
20

2. 权利要求1中所述的络合物催化剂, 其中, 金属络合物为式(1')所述的旋光活性金属络合物:



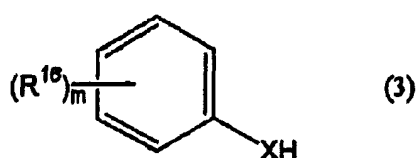
式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、M、A 和 Q 的定义与式 (1) 的相同。

3. 权利要求 1 中所述的络合物催化剂，其中，Q 为单键。
- 5 4. 权利要求 2 中所述的络合物催化剂，其中，Q 为单键。
5. 权利要求 1~4 任一项中所述的络合物催化剂，其中，M 为钴离子、铬离子或锰离子。
6. 权利要求 1~4 任一项中所述的络合物催化剂，其中，路易斯酸为卤化铝、卤化二烷基铝、三烷氧基铝、卤化钛、四烷氧基钛、卤化硼或卤化锌。
- 10 7. 权利要求 1 的金属络合物催化剂的制备方法，其特征在于，使式 (1) 的金属络合物与路易斯酸反应。
8. 一种醇衍生物的制备方法，其特征在于，在权利要求 1 的络合物催化剂的存在下，使环醚化合物与酚衍生物反应。
- 15 9. 权利要求 8 中所述的制备方法，其特征在于，其中进一步包括使获得的醇衍生物与卤代含氮杂环化合物在碱的存在下反应而制备含氮杂环化合物的工序。
10. 权利要求 8 中所述的制备方法，其中，环醚化合物为式 (2) 所示的环醚化合物：



式中, R^{13} 为氢原子, R^{14} 为氢原子或烷基, 或者 R^{13} 与 R^{14} 结合在一起, 表示碳原子数 2~6 的亚烷基; R^{15} 为烷基、芳基或芳烷基; 此处, 烷基、芳基、芳烷基也可以具有取代基; n 为 0 或 1;

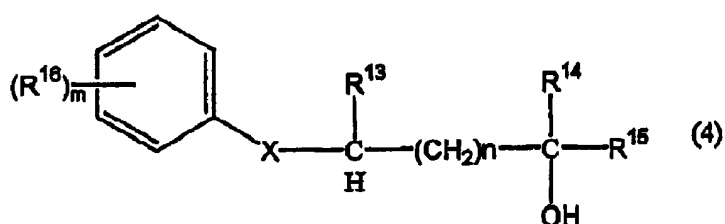
5 酚衍生物为下述式 (3) 所示的酚衍生物:



式中, X 为氧原子或硫原子,

R^{16} 各自相同或不同, 为氢原子、卤原子、硝基、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、苯硫基、苄基或苯氧基; 此处, 碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、苯硫基、苄基或苯氧基, 也可以被碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 1~4 的卤代烷基、碳原子数 1~4 的卤代烷氧基或卤原子取代; m 为 0~5 的整数;

15 醇衍生物为下述式 (4) 所示的醇衍生物:



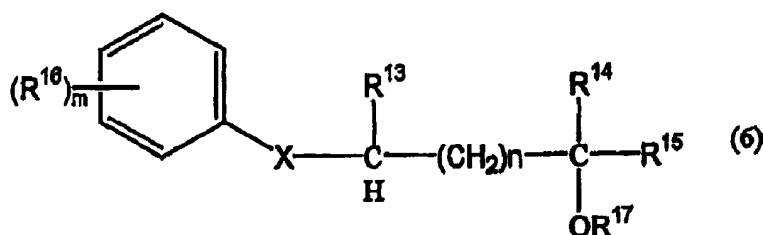
式中, R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 X 以及 m 、 n 的定义与上述相同。

11. 权利要求 10 中所述的制备方法, 其中, 进一步包括使式 (4) 的醇衍生物在碱的存在下与式 (5) 所示的卤代含氮杂环化合物反应, 制备式 (6) 所示的含氮杂环化合物的工序:



式中, Z 为卤原子, R^{17} 为吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、2-噻唑基或二氢-2-噻唑基; 此处, 这些基团也可以具有卤原子、碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 1~4 的烷硫基、三氟甲基和硝基中选出的 1 个或 2 个以上的取代基,

5

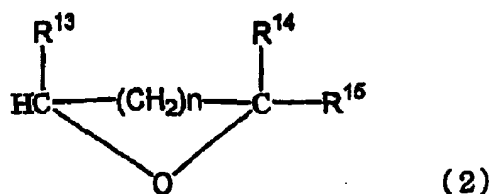


式中, X, R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , X 和 n 的定义与上述相同。

12. 一种旋光活性醇衍生物的制备方法, 其特征在于, 在由权利要求 2 中所述的旋光活性金属络合物和路易斯酸构成的不对称络合物催化
10 剂的存在下, 使环醚化合物与酚衍生物反应。

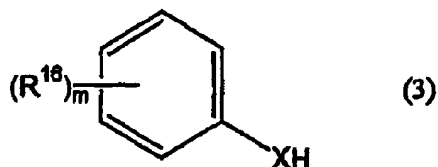
13. 权利要求 12 中所述的制备方法, 其特征在于, 其中进一步包括使获得的光学醇衍生物与卤代含氮杂环化合物在碱的存在下反应, 制备旋光活性含氮杂环化合物的工序。

14. 权利要求 12 中所述的制备方法, 其中, 环醚化合物为式 (2)
15 所示的环醚化合物:



式中, R^{13} 为氢原子, R^{14} 为氢原子或烷基, 或者 R^{13} 与 R^{14} 结合在一起, 表示碳原子数 2~6 的亚烷基; R^{15} 为烷基、芳基或芳烷基; 此处,
20 烷基、芳基、芳烷基也可以具有取代基; n 为 0 或 1;

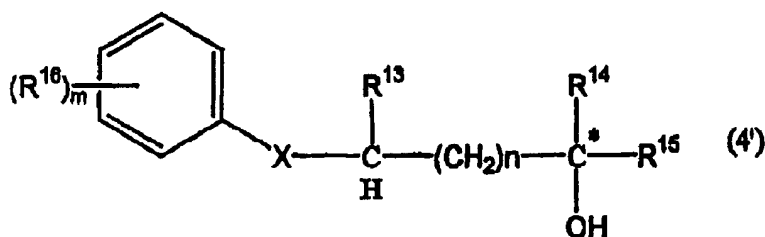
酚衍生物为下述式 (3) 所示的酚衍生物:



式中，X为氧原子或硫原子，

R^{16} 各自相同或不同，为氢原子、卤原子、硝基、碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基、苯硫基、苄基或苯氧基；此处，碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基、苯硫基、苄基或苯氧基，也可以被碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数1~4的卤代烷基、碳原子数1~4的卤代烷氧基或卤原子取代；m为0~5的整数；

旋光活性醇衍生物为下述式(4')所示的旋光活性醇衍生物：

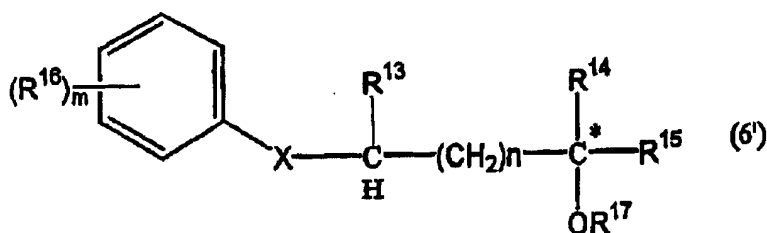


式中， R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 以及m、n的定义与上述相同，*表示不对称碳原子。

15. 权利要求14中所述的制备方法，其中，进一步包括使式(4')的旋光活性醇衍生物在碱的存在下与式(5)所示的卤代含氮杂环化合物反应，制备式(6')所示的旋光活性含氮杂环化合物的工序：



20 式中，Z为卤原子， R^{17} 为吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、2-噻唑基或二氢-2-噻唑基；此处，这些基团也可以具有卤原子、碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数1~4的烷硫基、三氟甲基和硝基中选出的1个或2个以上的取代基，



式中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 X 、 Y 、 n 和 $*$ 的定义与上述相同。

16. 权利要求 7~15 任一项中所述的制备方法，其中， M 为钴离子、铬离子或锰离子。

5 17. 权利要求 7~15 任一项中所述的制备方法，其中，路易斯酸为卤化铝、卤化二烷基铝、三烷氧基铝、卤化钛、四烷氧基钛、卤化硼或卤化锌。

10 18. 权利要求 10、11、14、15 或 16 中所述的制备方法，其中， R^{13} 为氢， R^{14} 为氢， R^{15} 为甲基或乙基的环醚化合物， R^{16} 表示氢原子、卤原子、碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基或三氟甲基， n 为 0~4 的整数。

络合物催化剂、该络合物催化剂的制造方法
以及使用该络合物催化剂的醇衍生物的制造方法

5 技术领域

本发明涉及醇衍生物的制造方法，更详细地说，涉及位置选择性或立体选择性的醇衍生物的制造方法以及位置选择性和立体选择性优良的催化剂。

发明背景

作为具有幼年激素活性的含氮杂环化合物 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶,其制造方法已知有使 1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙醇等醇衍生物与 2-氯吡啶等卤代含氮杂环化合物在碱的存在下反应的方法(特开平 3-34951 号公报)。其制造中间体醇衍生物 1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙醇通过例如使环氧丙烷与 4-苯氧基苯酚在碱的存在下反应来制造,但该方法中,在生成目的产物 1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙醇的同时,还副产出其异构体 2-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙醇,因此必须通过例如晶析等分离操作将该异构体分离除去,故该方法未必能说是能够充分满足工业要求的方法。

另外，为了制造旋光活性的含氮杂环化合物，需要一种使来自微生物的脂酶作用于上述醇衍生物的有机羧酸酯以便进行不对称水解来制造旋光活性的醇衍生物的工艺，故在制造工艺变长的方面，未必能说能够充分满足工业上的要求。

发明目的

25 本发明的主要目的在于，提供一种上述那样的醇衍生物的工业上有利的制造方法。

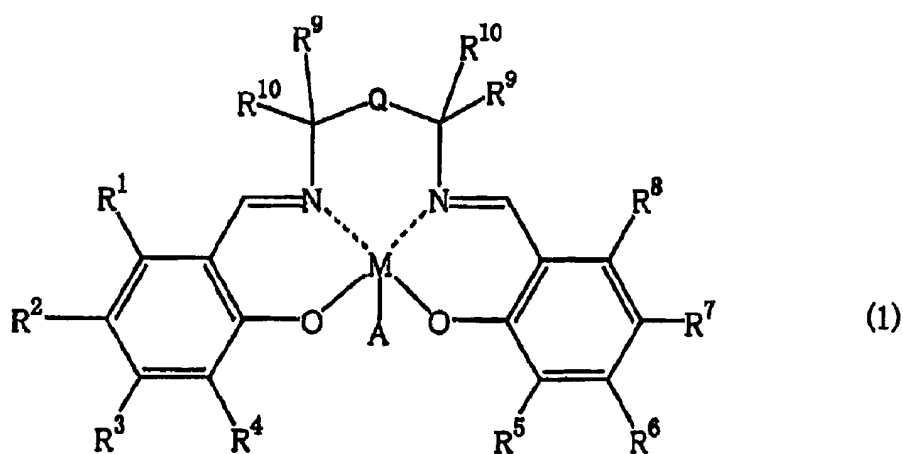
发明概要

根据本发明的方法，在以环氧丙烷为代表的环醚化合物与酚衍生物的反应中，通过使用下述所示的催化剂，可以位置选择性地或立体选择性地获得醇衍生物。进而，通过使该方法获得的醇衍生物与卤代含氮杂30 环化合物反应，可以高收率地制造目的含氮杂环化合物。

即，本发明提供：

1. 一种络合物催化剂, 其中, 以式 (1) 所示的金属络合物和路易斯

斯酸作为成分:



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自相同或不同, 为氢原子、卤原子、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、羟基、硝基、氨基、氨基甲酰基、羧基、取代或未取代的芳基、或甲硅烷基, 或者, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中, 相邻的两个基团结合在一起与它们所键合的苯环共同形成环, 表示萘环;

R^9 和 R^{10} 中的任一个表示氢原子,

另一个表示可以被碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基和卤原子中选出的至少一个取代的苯基或萘基, 或者, 由键合到不同碳原子上的 R^9 和 R^{10} 构成的任一组在其末端相互结合在一起, 表示四亚甲基, 其余的一组表示氢原子;

Q 为单键或碳原子数 1~4 的亚烷基,

或者, 与 R^9 、 R^{10} 结合在一起, 表示 2 位和 2' 位键合到氮原子上的 1,1'-联萘基。

M 为金属离子, A 为用于使其均衡的抗衡离子或配体。);

2. 该络合物催化剂的制造方法;

3. 醇衍生物的制造方法, 其特征在于, 在上述络合物催化剂的存在下使环醚化合物与酚衍生物反应;

4. 上述的制造方法, 其中包括使该醇衍生物与卤代含氮杂环化合物在碱的存在下反应来制造含氮杂环化合物的步骤。

发明的详细说明

首先说明式 (1) 的金属络合物催化剂。

对于上述式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 表示的卤原子、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、羟基、硝基、氨基、氨基甲酰基、羧基、芳基或甲硅烷基进行说明。

作为卤原子, 可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子等。

- 5 作为烷基, 可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、正己基、环戊基、环己基等碳原子数1~6的直链状、支链状或环状的烷基。

- 10 作为烷氧基, 可以举出例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正己氧基、环己氧基等碳原子数1~6的直链状、支链状或环状的烷氧基。

作为卤代烷基, 可以举出上述烷基的氢原子中的1个或2个以上被上述的卤原子取代而成的基团, 例如氯代甲基、氯代乙基、氟代甲基、三氟甲基等。

- 15 另外, 作为卤代烷氧基, 可以举出上述烷氧基的氢原子中的1个或2个以上被上述的卤原子取代而成的基团, 例如氯代甲氧基、氯代乙氧基、氟代甲氧基、三氟甲氧基等。

作为链烯基, 可以举出例如乙烯基、丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、戊烯基、己烯基、环己烯基等碳原子数2~6的直链状、支链状或环状的链烯基。

- 20 作为炔基, 可以举出例如乙炔基、丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、己炔基等碳原子数2~6的直链状或支链状的炔基。

作为取代或未取代的芳基, 可以举出例如苯基、甲苯基、二甲苯基、硝基苯基、甲氧基苯基、萘基等可以被甲基、硝基、或甲氧基取代的芳基。

- 25 作为甲硅烷基, 可以举出例如被烃基三取代的甲硅烷基, 作为烃基, 可以举出 C_{1-4} 的烷基或芳基。具体地可以举出三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基等。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中, 相邻的两个基团结合在一起与它们所键合的苯环表示萘环。

- 30 上述式(1)中, R^9 和 R^{10} 中的任一个表示氢原子, 另一个表示可以被选自 C_{1-4} 的烷基、 C_{1-4} 的烷氧基、该烷基被卤化的卤代烷基、该烷氧基被卤化的卤代烷氧基以及卤原子的至少一个取代的苯基或萘基。另外, 由

键合到不同碳原子上的 R^9 和 R^{10} 构成的任一组结合在一起, 形成四亚甲基。该场合的另一组表示氢原子。

作为 C_{1-4} 的烷基, 可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基等直链状或支链状的烷基。

- 5 作为 C_{1-4} 的烷氧基, 可以举出例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基等直链状或支链状的烷氧基。

- 作为卤原子, 可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子等。作为上述可以被 C_{1-4} 的烷基、 C_{1-4} 的烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基和卤原子中选出的至少一个取代的苯基或萘基, 可以举出例如苯基、1-萘基、2-萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-氯苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、4-溴苯基、2-三氟甲基苯基、3-三氟甲基苯基、4-三氟甲基等。
- 10

- 作为以 Q 表示的碳原子数 2~4 的亚烷基, 可以举出例如亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基等。
- 15

上述式 (1) 中, M 表示金属离子, A 表示与其均衡的平衡离子或配体 (balancing counter ion or ligand)。例如, 当金属离子的离子价与配体的配位数相同时, A 不存在, 当金属离子的离子价与配位数不同时, A 表示平衡离子或配体。

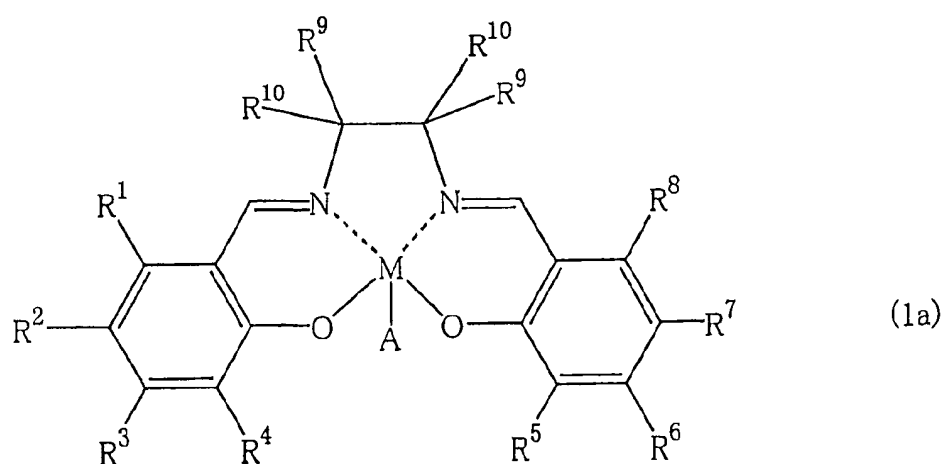
- 20 作为金属离子, 可以举出例如钴离子、铬离子、锰离子等。作为平衡离子或配体, 可以举出例如氯离子等卤素离子、例如九氟-叔丁氧基离子等全氟烷氧基离子、乙酸酯配体等, 除此之外, 还可以举出在后文的环醚化合物与酚衍生物的反应中使用的与酚衍生物对应的酚盐配体, 其中, 优选乙酸酯配体、在后文的环醚化合物与酚衍生物的反应中使用的与酚衍生物对应的酚盐配体。
- 25

本说明书中, 在以下的式 (2) ~ (6') 的化合物中, 对于提及的卤素、烷基、亚烷基、链烯基、炔基、芳基, 只要没有特别指明, 则具有与上述相同的含义。

- 上述式 (1) 的金属络合物中, 包括以下所示的式 (1a) 的金属络合物、式 (1') 的旋光活性金属络合物、或者式 (1'a) 的旋光活性金属络合物。
- 30

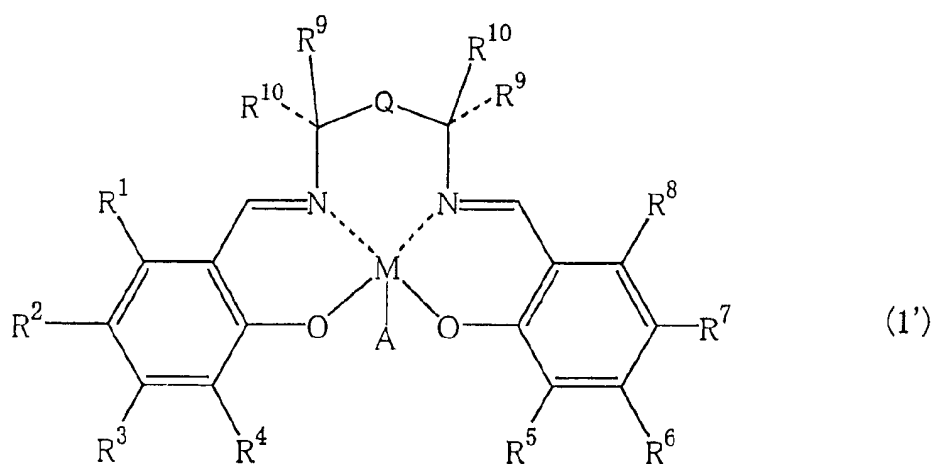
具体地说, 上述式 (1) 中, 包括 Q 表示单键的式 (1a) 的金属络合

物:



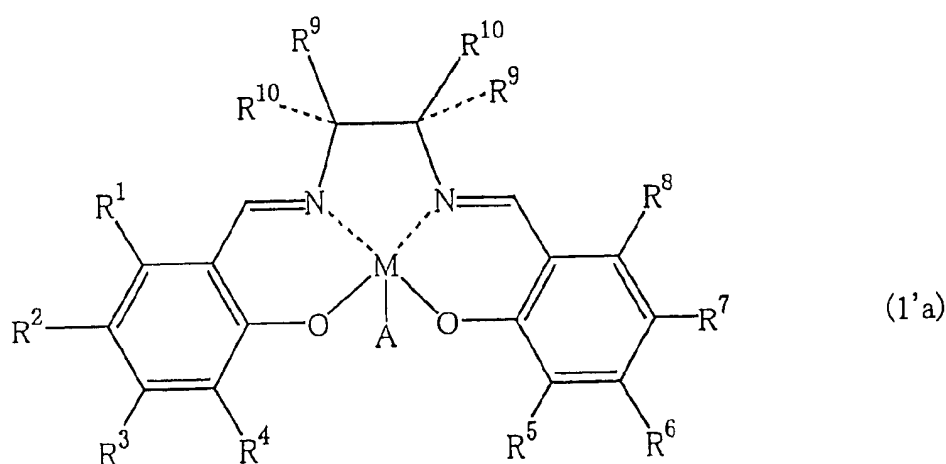
(式中, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, M$ 和 A 的定义与
5 上述相同)。

进而, 式 (1') 的旋光活性金属络合物:



(式中, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, M, A$ 和 Q 的定义
10 与上述相同)。

上述式 (1') 中, Q 表示单键的下述式 (1'a) 的旋光活性金属络合物:



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、M 和 A 的定义与上述相同)。

作为式 (1) 或 (1a) 的金属络合物, 可以举出例如:

5 N, N' - 二 (亚水杨基 (salicylidene)) - 1, 2 - 乙烯二氨基乙酸钴 (III)、

N, N' - 二 (亚水杨基) - 1, 2 - 乙烯二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、

10 N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基六氟异丙醇钴 (III)、

15 N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔戊基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔戊基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、

20 N, N' - 二 (3, 5 - 二叔戊基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基六氟异丙醇钴 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔戊基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、

N, N' - 二 (亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、

- N, N' - 二 (亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- N, N' - 二 (亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
- 5 N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
- 10 N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 硝基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 硝基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 硝基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
- 15 N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲氧基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲氧基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- 20 N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲氧基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
- N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 氯亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 氯亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- 25 N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 氯亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
- N, N' - 二 (3 - 叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- 30 N, N' - 二 (3 - 叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- N, N' - 二 (3 - 叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基

苯酚钴 (III)、

N, N' - 二[(5-甲基-3-(1-甲基-1-苯基乙基)亚水杨基) -
1,2-环己烷二氨基乙酸钴 (III)、

5 N, N' - 二[(5-甲基-3-(1-甲基-1-苯基乙基)亚水杨基) -
1,2-环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、

N, N' - 二[(5-甲基-3-(1-甲基-1-苯基乙基)亚水杨基) -
1,2-环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚钴 (III)、

N, N' - 二(3-叔丁基-5-三苯基甲基亚水杨基) - 1,2-环己烷二
氨基乙酸钴 (III)、

10 N, N' - 二(3-叔丁基-5-三苯基甲基亚水杨基) - 1,2-环己烷二
氨基九氟叔丁醇钴 (III)、

N, N' - 二(3-叔丁基-5-三苯基甲基亚水杨基) - 1,2-环己烷二
氨基 4-苯氧基苯酚钴 (III)、

15 N, N' - 二[5-叔丁基-3-(1-甲基-1-苯基乙基)亚水杨基] -
1,2-环己烷二氨基乙酸钴 (III)、

N, N' - 二[5-叔丁基-3-(1-甲基-1-苯基乙基)亚水杨基] -
1,2-环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、

N, N' - 二[5-叔丁基-3-(1-甲基-1-苯基乙基)亚水杨基] -
1,2-环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚钴 (III)、

20 N, N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,2-二苯基乙烯二氨基乙
酸钴 (III)、

N, N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,2-二苯基乙烯二氨基九
氟叔丁醇钴 (III)、

25 N, N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,2-二苯基乙烯二氨基六
氟异丙醇钴 (III)、

N, N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,2-二苯基乙烯二氨基 4
-苯氧基苯酚钴 (III)、

N, N' - 二(3,5-二叔戊基亚水杨基) - 1,2-二苯基乙烯二氨基乙
酸钴 (III)、

30 N, N' - 二(3,5-二叔戊基亚水杨基) - 1,2-二苯基乙烯二氨基 4
-苯氧基苯酚钴 (III)、

N, N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,1'-二萘-2,2'-二氨基

乙酸钴 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 1' - 二萘 - 2, 2' - 二氨基
4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、

5 N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸铬
(III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔
丁醇铬 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯
氧基苯酚铬 (III)、

10 N, N' - 二 (亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸铬 (III)、

N, N' - 二 (亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇铬 (III)、

N, N' - 二 (亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬
(III)、

15 N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙
酸铬 (III)、

N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4
- 苯氧基苯酚铬 (III)、

N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 硝基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙
酸铬 (III)、

20 N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 硝基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4
- 苯氧基苯酚铬 (III)、

N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲氧基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基
乙酸铬 (III)、

25 N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲氧基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基
4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、

N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 氟亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸
铬 (III)、

N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 氟亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 -
苯氧基苯酚铬 (III)、

30 N, N' - 二 (3 - 叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸铬
(III)、

N, N' - 二 (3 - 叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基

苯酚铬 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 二苯基乙烯二氨基乙酸铬 (III)、

5 N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 二苯基乙烯二氨基九氟叔丁醇铬 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 二苯基乙烯二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 1' - 二萘 - 2, 2' - 二氨基乙酸铬 (III)、

10 N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 1' - 二萘 - 2, 2' - 二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、

15 N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇锰 (III)、

N, N' - 二 (3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰 (III)、

N, N' - 二 (亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、

20 N, N' - 二 (亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰 (III)、

N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、

N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇锰 (III)、

25 N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 硝基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、

N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 硝基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰 (III)、

30 N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲氧基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、

N, N' - 二 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲氧基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰 (III)、

$N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 氯亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸锰(III)$ 、

$N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 氯亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰(III)$ 、

5 $N, N' - 二(3 - 叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸锰(III)$ 、

$N, N' - 二(3 - 叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰(III)$ 、

10 $N, N' - 二[5 - 甲基 - 3 - (1 - 甲基 - 1 - 苯基乙基)亚水杨基] - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸锰(III)$ 、

$N, N' - 二[5 - 甲基 - 3 - (1 - 甲基 - 1 - 苯基乙基)亚水杨基] - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰(III)$ 、

$N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 三苯基甲基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸锰(III)$ 、

15 $N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 三苯基甲基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰(III)$ 、

$N, N' - 二[5 - 叔丁基 - 3 - (1 - 甲基 - 1 - 苯基乙基)亚水杨基] - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸锰(III)$ 、

20 $N, N' - 二[5 - 叔丁基 - 3 - (1 - 甲基 - 1 - 苯基乙基)亚水杨基] - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰(III)$ 、

$N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 二苯基乙烯二氨基乙酸锰(III)$ 、

$N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 二苯基乙烯二氨基九氟叔丁醇锰(III)$ 、

25 $N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 二苯基乙烯二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰(III)$ 、

$N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 1' - 二萘 - 2, 2' - 二氨基乙酸锰(III)$ 、

30 $N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 1' - 二萘 - 2, 2' - 二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰(III)$ 等。

作为式(1')或(1'a)的旋光活性金属络合物, 可以举出例如:

$(R, R) - (-) - N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环$

- 己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- (R,R) - (-) - N,N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- 5 (R,R) - (-) - N,N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基六氟异丙醇钴 (III)、
- (R,R) - (-) - N,N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基4-苯氧基苯酚钴 (III)、
- (R,R) - (-) - N,N' - 二(亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- 10 (R,R) - (-) - N,N' - 二(亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- (R,R) - (-) - N,N' - 二(亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基4-苯氧基苯酚钴 (III)、
- (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-甲基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- 15 (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-甲基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-甲基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基4-苯氧基苯酚钴 (III)、
- 20 (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-硝基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-硝基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-硝基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基4-苯氧基苯酚钴 (III)、
- 25 (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-甲氧基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-甲氧基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- 30 (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-甲氧基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基4-苯氧基苯酚钴 (III)、
- (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-氯亚水杨基) - 1,2-

- 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 氯亚水杨基) - 1, 2$
- 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 氯亚水杨基) - 1, 2$
- 5 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷$
 二氨基乙酸钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷$
 二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
- 10 $(R, R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷$
 二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二[(5 - 甲基 - 3 - (1 - 甲基 - 1 - 苯基$
 乙基) 亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二[(5 - 甲基 - 3 - (1 - 甲基 - 1 - 苯基$
 15 乙基) 亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二[(5 - 甲基 - 3 - (1 - 甲基 - 1 - 苯基$
 乙基) 亚水杨基) - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 三苯基甲基亚水杨基)$
 - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
- 20 $(R, R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 三苯基甲基亚水杨基)$
 - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 三苯基甲基亚水杨基)$
 - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二[5 - 叔丁基 - 3 - (1 - 甲基 - 1 - 苯基$
 25 乙基) 亚水杨基] - 1, 2 - 环己烷二氨基乙酸钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二[5 - 叔丁基 - 3 - (1 - 甲基 - 1 - 苯基$
 乙基) 亚水杨基] - 1, 2 - 环己烷二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二[5 - 叔丁基 - 3 - (1 - 甲基 - 1 - 苯基$
 乙基) 亚水杨基] - 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
- 30 $(R, R) - (-) - N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 二$
 苯基乙烯二氨基乙酸钴 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - 二(3, 5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1, 2 - 二$

- 苯基乙烯二氨基九氟叔丁醇钴 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3,5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1,2 - 二$
 苯基乙烯二氨基六氟异丙醇钴 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3,5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1,2 - 二$
 5 苯基乙烯二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
 $(R) - (+) - N, N' - 二(3,5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1,1' - 二$
 萘 - 2,2' - 二氨基乙酸钴 (III)、
 $(R) - (+) - N, N' - 二(3,5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1,1' - 二$
 萘 - 2,2' - 二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III)、
 10 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3,5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1,2 - 环$
 己烷二氨基乙酸铬 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3,5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1,2 - 环$
 己烷二氨基九氟叔丁醇铬 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3,5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1,2 - 环$
 15 己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(亚水杨基) - 1,2 - 环己烷二氨基乙$
 酸铬 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(亚水杨基) - 1,2 - 环己烷二氨基九$
 氟叔丁醇铬 (III)、
 20 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(亚水杨基) - 1,2 - 环己烷二氨基 4$
 - 苯氧基苯酚铬 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 甲基亚水杨基) - 1,2$
 - 环己烷二氨基乙酸铬 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 甲基亚水杨基) - 1,2$
 25 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 硝基亚水杨基) - 1,2$
 - 环己烷二氨基乙酸铬 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 硝基亚水杨基) - 1,2$
 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、
 30 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 甲氧基亚水杨基) -$
 1,2 - 环己烷二氨基乙酸铬 (III)、
 $(R,R) - (-) - N, N' - 二(3 - 叔丁基 - 5 - 甲氧基亚水杨基) -$

- 1, 2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3\text{-叔丁基}-5\text{-氯亚水杨基}) - 1, 2$
 - 环己烷二氨基乙酸铬 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3\text{-叔丁基}-5\text{-氯亚水杨基}) - 1, 2$
 5 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3\text{-叔丁基亚水杨基}) - 1, 2$ - 环己烷
 二氨基乙酸铬 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3\text{-叔丁基亚水杨基}) - 1, 2$ - 环己烷
 二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、
 10 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3, 5\text{-二叔丁基亚水杨基}) - 1, 2$ - 二
 苯基乙烯二氨基乙酸铬 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3, 5\text{-二叔丁基亚水杨基}) - 1, 2$ - 二
 苯基乙烯二氨基九氟叔丁醇铬 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3, 5\text{-二叔丁基亚水杨基}) - 1, 2$ - 二
 15 苯基乙烯二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、
 $(R) - (+) - N, N' - \text{二}(3, 5\text{-二叔丁基亚水杨基}) - 1, 1' - \text{二}$
 萘 - 2, 2' - 二氨基乙酸铬 (III)、
 $(R) - (+) - N, N' - \text{二}(3, 5\text{-二叔丁基亚水杨基}) - 1, 1' - \text{二}$
 萘 - 2, 2' - 二氨基 4 - 苯氧基苯酚铬 (III)、
 20 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3, 5\text{-二叔丁基亚水杨基}) - 1, 2$ - 环
 己烷二氨基乙酸锰 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3, 5\text{-二叔丁基亚水杨基}) - 1, 2$ - 环
 己烷二氨基九氟叔丁醇锰 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3, 5\text{-二叔丁基亚水杨基}) - 1, 2$ - 环
 25 己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚锰 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(\text{亚水杨基}) - 1, 2$ - 环己烷二氨基乙
 酸锰 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(\text{亚水杨基}) - 1, 2$ - 环己烷二氨基 4
 - 苯氧基苯酚锰 (III)、
 30 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3\text{-叔丁基}-5\text{-甲基亚水杨基}) - 1, 2$
 - 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、
 $(R, R) - (-) - N, N' - \text{二}(3\text{-叔丁基}-5\text{-甲基亚水杨基}) - 1, 2$

- 环己烷二氨基九氟叔丁醇锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-硝基亚水杨基) - 1,2
- 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-硝基亚水杨基) - 1,2
- 5 - 环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-甲氧基亚水杨基) -
1,2 - 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-甲氧基亚水杨基) -
1,2 - 环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚锰 (III)、
- 10 (R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-氯亚水杨基) - 1,2
- 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-氯亚水杨基) - 1,2
- 环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基亚水杨基) - 1,2 - 环己烷
- 15 二氨基乙酸锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基亚水杨基) - 1,2 - 环己烷
二氨基 4-苯氧基苯酚锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二[5-甲基-3-(1-甲基-1-苯基乙
基)亚水杨基] - 1,2 - 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、
- 20 (R,R) - (-) - N,N' - 二[5-甲基-3-(1-甲基-1-苯基乙
基)亚水杨基] - 1,2 - 环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-三苯基甲基亚水杨基)
- 1,2 - 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二(3-叔丁基-5-三苯基甲基亚水杨基)
- 25 - 1,2 - 环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二[5-叔丁基-3-(1-甲基-1-苯基
乙基)亚水杨基] - 1,2 - 环己烷二氨基乙酸锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二[5-叔丁基-3-(1-甲基-1-苯基
乙基)亚水杨基] - 1,2 - 环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚锰 (III)、
- 30 (R,R) - (-) - N,N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,2 - 二
苯基乙烯二氨基乙酸锰 (III)、
(R,R) - (-) - N,N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,2 - 二

苯基乙烯二氨基九氟叔丁醇锰(III)、

(R,R)-(-)-N,N'-二(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-二苯基乙烯二氨基4-苯氧基苯酚锰(III)、

(R)-(+)-N,N'-二(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,1'-二萘-2,2'-二氨基乙酸锰(III)、

(R)-(+)-N,N'-二(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,1'-二萘-2,2'-二氨基4-苯氧基苯酚锰(III)、以及将上述的旋光活性金属络合物的立体配置(R,R)-(-)替换为(S,S)-(+)、(R)-(+)替换为(S)-(-)的旋光活性金属络合物等。

10 作为路易斯酸,可以举出例如卤化铝、卤化二烷基铝、三烷氧基铝、卤化钛、四烷氧基钛、卤化硼、卤化锌等。

作为卤化铝,可以举出例如氯化铝、溴化铝等;作为卤化二烷基铝,可以举出例如氯化二乙基铝、溴化二乙基铝、氯化二异丙基铝等;作为三烷氧基铝,可以举出例如三乙氧基铝、三异丙氧基铝、三叔丁氧基铝等。作为卤化钛,可以举出例如四氯化钛等;作为四烷氧基钛,可以举出例如四异丙氧基钛等;作为卤化硼,可以举出例如三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼等;作为卤化锌,可以举出例如氯化锌、溴化锌等。

15 这种路易斯酸可以原封不动地使用,也可以制成有机溶剂的溶液使用。例如,对空气和水分等不稳定而在取用时需要留意的路易斯酸,优选制成有机溶剂的溶液使用。作为有机溶剂,只要对路易斯酸为惰性的就没有限制,可以举出例如己烷、庚烷等脂肪烃类溶剂、例如乙醚、甲基叔丁基醚等醚类溶剂等。另外,也可以使用三氟化硼·乙醚络合化合物等路易斯酸的络合物。

20 路易斯酸的用量没有特别的限制,相对于金属络合物(1)1摩尔,通常为0.2~5摩尔,优选为0.5~2摩尔。

30 本发明的金属络合物催化剂,可以通过使金属络合物(1)与路易斯酸反应来制备,该反应通常是通过在有机溶剂中使二者接触、混合来实施。一旦使二者接触、混合,就会引起反应,生成新型的络合物。新型的(不对称)络合物的生成,例如通过将二者在有机溶剂中混合,引起反应液的颜色发生变化,可以确认金属络合物与路易斯酸发生反应,生成新型的(不对称)络合物。例如,如果使(-)-N,N'-二(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环己烷二氨基4-苯氧基苯酚钴(III)与氯

化铝在甲基叔丁基醚中混合，混合液的颜色就会由褐色变为深绿色。

金属络合物(1)与路易斯酸的反应的反应温度，通常为 $-50^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $-25 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

5 作为有机溶剂，可以举出例如乙醚、甲基叔丁基醚等醚类溶剂；例如甲苯等芳香烃类溶剂；例如氯苯、氯仿等卤代烃类溶剂；例如己烷等脂肪烃类溶剂等，其用量没有特别的限制。

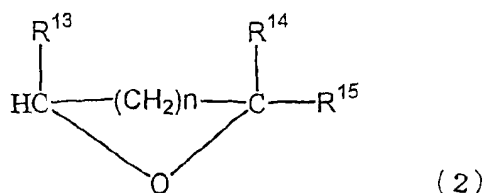
反应体系中，一旦存在例如水，路易斯酸就很容易分解，因此，优选将所使用的试剂、溶剂等预先进行脱水处理，或者是使例如分子筛等脱水剂存在于反应体系中。

10 应予说明，当使金属络合物(1)与路易斯酸在有机溶剂中反应时，可以将含有生成的新型络合物催化剂的溶液直接用于环醚化合物(2)与酚衍生物(3)的反应中，也可以先对上述溶液进行浓缩处理等，将新型的络合物催化剂取出后使用。

15 该工序中，作为金属络合物，可以采用式(1')或(1'a)来获得不对称络合物催化剂，在该催化剂的存在下，使环醚化合物(2)与酚衍生物(3)反应，可以以不仅位置选择性而且立体选择性皆优良的反应获得所希望的旋光活性醇衍生物。

其次，说明在上述获得的络合物催化剂的存在下使环醚化合物与酚衍生物反应来获得醇衍生物的工序。

20 作为环醚化合物，只要是通过与酚衍生物的反应而发生开环反应的反应性环醚化合物即可，例如，可以举出下述式(2)所示的环醚化合物(以下简写为环醚化合物(2))：



25 (式中， R^{13} 为氢原子， R^{14} 为氢原子或烷基，或者 R^{13} 与 R^{14} 结合在一起，表示碳原子数2~6的亚烷基。 R^{15} 为烷基、芳基或芳烷基。此处，烷基、芳基、芳烷基也可以具有取代基。 n 为0或1。)

另外，环醚化合物当其分子内具有不对称碳原子时，可以是旋光活

性体，也可以是旋光活性体的混合物。

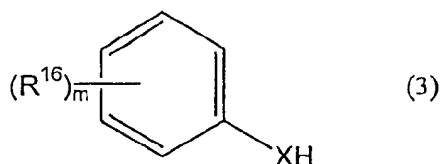
作为 R^{14} 表示的烷基，可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等碳原子数 1~4 的烷基。作为 R^{13} 与 R^{14} 结合在一起形成的碳原子数 2~6 的亚烷基，可以举出例如亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基。

另外， R^{15} 表示烷基、芳基或芳烷基，作为烷基，可以举出 R^{14} 中所述的那些烷基，作为芳基，可以举出例如苯基、萘基等。作为芳烷基，可以举出由上述的烷基与芳基构成的基团，例如苄基、苯乙基等。这些烷基、芳基、芳烷基也可以具有取代基，作为取代基，可以举出例如氯原子、氟原子等卤原子；羟基；例如甲氧基、乙氧基等烷氧基等。

作为这种环醚化合物 (2)，具体地可以举出例如环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、1,3-环氧己烷、1,2-环氧-4-甲基戊烷、1,2-环氧-3-苯基丙烷、氧化苯乙烯、1-氯-2,3-环氧丙烷、1-溴-2,3-环氧丙烷、2,3-环氧-1-丙醇、氧化环己烯、氧化环戊烯、1,2-环氧环辛烷等。

作为优选的环醚化合物，可以举出环氧丙烷、1,2-环氧丁烷等。

作为酚衍生物，只要是具有酚羟基的酚类以及该酚衍生物的羟基上的氧原子替换为硫原子而形成的苯硫酚衍生物即可，可以举出例如式 (3) 所示的酚衍生物：



(式中，X 为氧原子或硫原子，

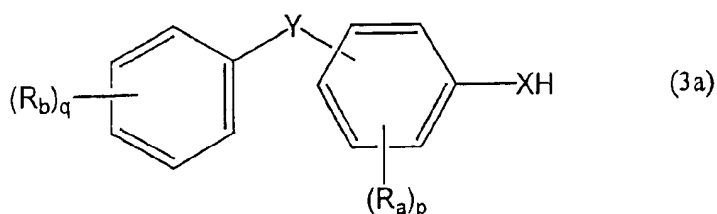
R^{16} 各自相同或不同，为氢原子、卤原子、硝基、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、苯硫基、苄基或苯氧基。 m 为 0~5 的整数。此处，碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、苯硫基、苄基或苯氧基，也可以被碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 1~4 的卤代烷基、碳原子数 1~4 的卤代烷氧基或卤原子取代。) 所示的酚衍生物 (以下简称为酚衍生物 (3))。

作为 R^{16} 表示的卤原子、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷

氧基, 可以举出与上述同样的基团。作为碳原子数 1~4 的卤代烷基, 可以举出例如氯甲基、三氟甲基等, 作为碳原子数 1~4 的卤代烷氧基, 可以举出例如氯代甲氧基等。

作为该酚衍生物, 可以举出:

- 5 上述式 (3) 所示的化合物, 其中, R^{16} 为氢原子、卤原子、硝基、碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、或苯氧基。但是, 碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、或苯氧基, 也可以被碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、碳原子数 1~4 的卤代烷基、碳原子数 1~4 的卤代烷氧基或卤原子取代; 以及式 (3a) 所示的酚衍生物:



(式中, X 为氧原子或硫原子,

Y 为氧原子、硫原子或亚甲基,

- 15 R_a 为卤原子或甲基, R_b 各自相同或不同, 为氢原子、卤原子、碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基或三氟甲基, p 为 0~4 的整数, q 为 0~2 的整数)。

- 作为这种酚衍生物 (3), 可以举出例如苯酚、4-氯苯酚、2-溴苯酚、4-溴苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、4-甲氧基苯酚、4-苯氧基苯酚、4-硝基苯酚、2,3-二氟-6-硝基苯酚、苯硫酚、2-溴-4-甲基苯硫酚、4-氯苯硫酚、4-甲氧基苯硫酚、4-苯氧基苯硫酚、4-(3-甲基苯氧基)苯酚、4-(2-氟苯氧基)苯酚、4-(3-氟苯氧基)苯酚、4-(4-氟苯氧基)苯酚、4-(3,5-二氟苯氧基)苯酚、4-(3,5-二氯苯氧基)苯酚、4-(3-三氟甲基苯氧基)苯酚、4-(3-甲氧基苯氧基)苯酚、4-苄基苯酚、4-苯氧基苯硫酚等。
- 25

作为优选的酚衍生物 (3), 可以举出例如 4-苯氧基苯酚、4-(3-甲基苯氧基)苯酚、4-(2-氟苯氧基)苯酚、4-(3-氟苯氧基)

苯酚、4-(4-氟苯氧基)苯酚、4-(3,5-二氟苯氧基)苯酚、4-(3,5-二氯苯氧基)苯酚、4-(3-三氟甲基苯氧基)苯酚、4-(3-甲氧基苯氧基)苯酚、4-苄基苯酚、4-苯氧基苯硫酚等。

5 环醚化合物的用量，相对于酚衍生物 1 摩尔，通常为 1 摩尔以上（使用不对称络合物催化剂时为 2 摩尔以上），其上限没有特别的限制，但如果过多，则易变得不经济，因此实用上为 5 摩尔以下（使用不对称络合物催化剂时为 10 摩尔以下）。

10 以金属络合物（1）与路易斯酸为成分的络合物催化剂，以催化剂的量显示出充分的活性，优选相对于酚衍生物 1 摩尔，以 0.1~3 摩尔%的用量显示出充分的催化剂活性。当然，也可以使用多于 3 摩尔%的量，但如果用量多，则易变得不经济，因此实用上的用量如上。

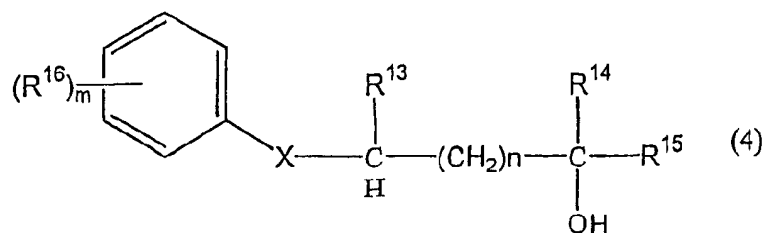
反应温度通常为 -50~50℃，优选为 -25~40℃。

15 反应只要是使由金属络合物（1）与路易斯酸反应而形成的络合物催化剂、环醚化合物和酚衍生物接触、混合即可，其混合顺序没有特别的限制。

反应通常在有机溶剂的存在下实施，作为有机溶剂，可以举出例如己烷、庚烷等脂肪烃类溶剂；例如甲苯等芳香烃类溶剂；例如乙醚、甲基叔丁基醚等醚类溶剂；例如氯仿、氯苯等卤代烃类溶剂等的单独的或混合的溶剂，其用量没有特别的限制。

20 反应结束后，可以将含有醇衍生物的反应液原封不动地用于后续工序，也可以对该反应液进行浓缩处理，将醇衍生物取出后再用于后续工序。另外，向该反应液中加入水和根据需要的不溶于水的有机溶剂，进行萃取处理，获得含有醇衍生物的有机层，可以将该有机层用于后续工序，也可以对该有机层进行浓缩处理，将醇衍生物取出后再用于后续工
25 序。取出的醇衍生物也可以采用例如蒸馏、重结晶、柱色谱等通常的精制手段进一步精制后再用于以后的工序。作为不溶于水的有机溶剂，可以举出例如甲苯、二甲苯等芳香烃类溶剂；例如己烷、庚烷等脂肪烃类溶剂；例如氯仿、氯苯等卤代烃类溶剂；例如乙醚、甲基叔丁基醚等醚类溶剂等，其用量没有特别的限制。

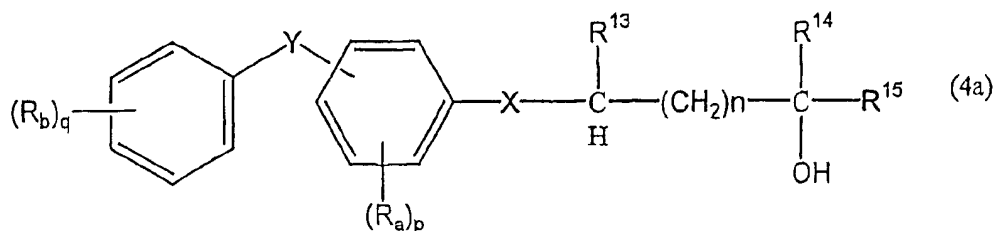
30 使上述环醚化合物（2）与上述酚衍生物（3）反应，可以获得式（4）所示的醇衍生物（以下简称为醇衍生物（4））：



(式中, R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 X 以及 m 、 n 的定义与上述相同)。

上述醇衍生物包括下述式 (4a) 所示的醇衍生物 (以下简称为醇衍生物 (4a)):

5



(式中, R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R_a 、 R_b 、 X 、 Y 以及 n 、 p 、 q 的定义与上述相同)。

作为这样获得的醇衍生物 (4) 和 (4a), 可以举出例如:

10

1-苯氧基-2-丙醇、

1-(4-氯苯氧基)-2-丙醇、

1-(2-溴苯氧基)-2-丙醇、

1-(4-溴苯氧基)-2-丙醇、

1-(2-甲基苯氧基)-2-丙醇、

15

1-(3-甲基苯氧基)-2-丙醇、

1-(4-甲基苯氧基)-2-丙醇、

1-(4-甲氧基苯氧基)-2-丙醇、

1-(4-苯氧基苯氧基)-2-丙醇、

1-(4-硝基苯氧基)-2-丙醇、

20

1-(2,3-二氟-6-硝基苯氧基)-2-丙醇、

1-苯硫基-2-丙醇、

1-(2-溴-4-甲基苯硫基)-2-丙醇、

1-(4-氯苯硫基)-2-丙醇、

- 1 - (4 - 甲氧基苯硫基) - 2 - 丙醇、
1 - (4 - 苯氧基苯硫基) - 2 - 丙醇、
1 - 苯氧基 - 2 - 丁醇、
1 - (4 - 氯苯氧基) - 2 - 丁醇、
5 1 - (2 - 溴苯氧基) - 2 - 丁醇、
1 - (4 - 溴苯氧基) - 2 - 丁醇、
1 - (2 - 甲基苯氧基) - 2 - 丁醇、
1 - (3 - 甲基苯氧基) - 2 - 丁醇、
1 - (4 - 甲基苯氧基) - 2 - 丁醇、
10 1 - (4 - 甲氧基苯氧基) - 2 - 丁醇、
1 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 2 - 丁醇、
1 - (4 - 硝基苯氧基) - 2 - 丁醇、
1 - (2, 3 - 二氟 - 6 - 硝基苯氧基) - 2 - 丁醇、
1 - 苯硫基 - 2 - 丁醇、
15 1 - (2 - 溴 - 4 - 甲基苯硫基) - 2 - 丁醇、
1 - (4 - 氯苯硫基) - 2 - 丁醇、
1 - (4 - 甲氧基苯硫基) - 2 - 丁醇、
1 - (4 - 苯氧基苯硫基) - 2 - 丁醇、
1 - 苯氧基 - 2 - 己醇、
20 1 - (4 - 氯苯氧基) - 2 - 己醇、
1 - (2 - 溴苯氧基) - 2 - 己醇、
1 - (4 - 溴苯氧基) - 2 - 己醇、
1 - (2 - 甲基苯氧基) - 2 - 己醇、
1 - (3 - 甲基苯氧基) - 2 - 己醇、
25 1 - (4 - 甲基苯氧基) - 2 - 己醇、
1 - (4 - 甲氧基苯氧基) - 2 - 己醇、
1 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 2 - 己醇、
1 - (4 - 硝基苯氧基) - 2 - 己醇、
1 - (2, 3 - 二氟 - 6 - 硝基苯氧基) - 2 - 己醇、
30 1 - 苯硫基 - 2 - 己醇、
1 - (2 - 溴 - 4 - 甲基苯硫基) - 2 - 己醇、
1 - (4 - 氯苯硫基) - 2 - 己醇、

- 1 - (4 - 甲氧基苯硫基) - 2 - 己醇、
1 - (4 - 苯氧基苯硫基) - 2 - 己醇、
2 - 苯氧基 - 1 - 苯基乙醇、
2 - (4 - 氯苯氧基) - 1 - 苯基乙醇、
5 2 - (2 - 溴苯氧基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - (4 - 溴苯氧基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - (2 - 甲基苯氧基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - (3 - 甲基苯氧基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - (4 - 甲基苯氧基) - 1 - 苯基乙醇、
10 2 - (4 - 甲氧基苯氧基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - (4 - 硝基苯氧基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - (2, 3 - 二氟 - 6 - 硝基苯氧基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - 苯硫基 - 1 - 苯基乙醇、
15 2 - (2 - 溴 - 4 - 甲基苯硫基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - (4 - 氯苯硫基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - (4 - 甲氧基苯硫基) - 1 - 苯基乙醇、
2 - (4 - 苯氧基苯硫基) - 1 - 苯基乙醇、
3 - 苯氧基 - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
20 3 - (4 - 氯苯氧基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (2 - 溴苯氧基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 溴苯氧基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (2 - 甲基苯氧基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (3 - 甲基苯氧基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
25 3 - (4 - 甲基苯氧基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 甲氧基苯氧基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 硝基苯氧基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (2, 3 - 二氟 - 6 - 硝基苯氧基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
30 3 - 苯硫基 - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (2 - 溴 - 4 - 甲基苯硫基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 氯苯硫基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、

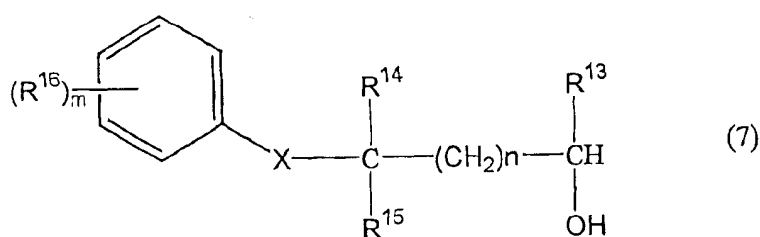
- 3 - (4 - 甲氧基苯硫基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 苯氧基苯硫基) - 1 - 氯 - 2 - 丙醇、
3 - 苯氧基 - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 氯苯氧基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
5 3 - (2 - 溴苯氧基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 溴苯氧基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (2 - 甲基苯氧基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (3 - 甲基苯氧基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 甲基苯氧基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
10 3 - (4 - 甲氧基苯氧基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 硝基苯氧基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (2, 3 - 二氟 - 6 - 硝基苯氧基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - 苯硫基 - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
15 3 - (2 - 溴 - 4 - 甲基苯硫基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 氯苯硫基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 甲氧基苯硫基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - (4 - 苯氧基苯硫基) - 1 - 溴 - 2 - 丙醇、
3 - 苯氧基 - 1, 2 - 丙二醇、
20 3 - (4 - 氯苯氧基) - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (2 - 溴苯氧基) - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (4 - 溴苯氧基) - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (2 - 甲基苯氧基) - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (3 - 甲基苯氧基) - 1, 2 - 丙二醇、
25 3 - (4 - 甲基苯氧基) - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (4 - 甲氧基苯氧基) - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (4 - 硝基苯氧基) - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (2, 3 - 二氟 - 6 - 硝基苯氧基) - 1, 2 - 丙二醇、
30 3 - 苯硫基 - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (2 - 溴 - 4 - 甲基苯硫基) - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (4 - 氯苯硫基) - 1, 2 - 丙二醇、

- 3 - (4 - 甲氧基苯硫基) - 1, 2 - 丙二醇、
3 - (4 - 苯氧基苯硫基) - 1, 2 - 丙二醇、
2 - 苯氧基环己醇、
2 - (4 - 氯苯氧基) 环己醇、
5 2 - (2 - 溴苯氧基) 环己醇、
2 - (4 - 溴苯氧基) 环己醇、
2 - (2 - 甲基苯氧基) 环己醇、
2 - (3 - 甲基苯氧基) 环己醇、
2 - (4 - 甲基苯氧基) 环己醇、
10 2 - (4 - 甲氧基苯氧基) 环己醇、
2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 环己醇、
2 - (4 - 硝基苯氧基) 环己醇、
2 - (2, 3 - 二氟 - 6 - 硝基苯氧基) 环己醇、
2 - 苯硫基环己醇、
15 2 - (2 - 溴 - 4 - 甲基苯硫基) 环己醇、
2 - (4 - 氯苯硫基) 环己醇、
2 - (4 - 甲氧基苯硫基) 环己醇、
2 - (4 - 苯氧基苯硫基) 环己醇、
2 - 苯氧基环戊醇、
20 2 - (4 - 氯苯氧基) 环戊醇、
2 - (2 - 溴苯氧基) 环戊醇、
2 - (4 - 溴苯氧基) 环戊醇、
2 - (2 - 甲基苯氧基) 环戊醇、
2 - (3 - 甲基苯氧基) 环戊醇、
25 2 - (4 - 甲基苯氧基) 环戊醇、
2 - (4 - 甲氧基苯氧基) 环戊醇、
2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 环戊醇、
2 - (4 - 硝基苯氧基) 环戊醇、
2 - (2, 3 - 二氟 - 6 - 硝基苯氧基) 环戊醇、
30 2 - (苯硫基) 环戊醇、
2 - (2 - 溴 - 4 - 甲基苯硫基) 环戊醇、
2 - (4 - 氯苯硫基) 环戊醇、

- 2 - (4 - 甲氧基苯硫基) 环戊醇、
 2 - (4 - 苯氧基苯硫基) 环戊醇、
 2 - 苯氧基环辛醇、
 2 - (4 - 氯苯氧基) 环辛醇、
 5 2 - (2 - 溴苯氧基) 环辛醇、
 2 - (4 - 溴苯氧基) 环辛醇、
 2 - (2 - 甲基苯氧基) 环辛醇、
 2 - (3 - 甲基苯氧基) 环辛醇、
 2 - (4 - 甲基苯氧基) 环辛醇、
 10 2 - (4 - 甲氧基苯氧基) 环辛醇、
 2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 环辛醇、
 2 - (4 - 硝基苯氧基) 环辛醇、
 2 - (2, 3 - 二氟 - 6 - 硝基苯氧基) 环辛醇、
 2 - (苯硫基) 环辛醇、
 15 2 - (2 - 溴 - 4 - 甲基苯硫基) 环辛醇、
 2 - (4 - 氯苯硫基) 环辛醇、
 2 - (4 - 甲氧基苯硫基) 环辛醇、
 2 - (4 - 苯氧基苯硫基) 环辛醇等。

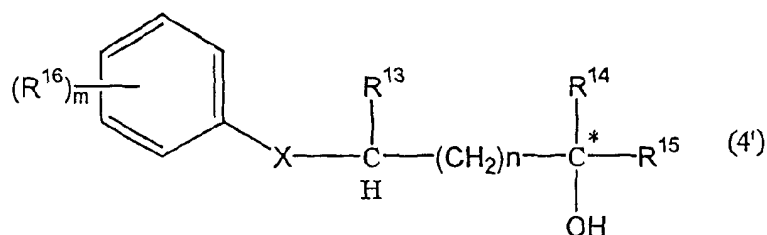
作为该工序副产物的下述式 (7) 所示的位置异构体的副产量很少：

20



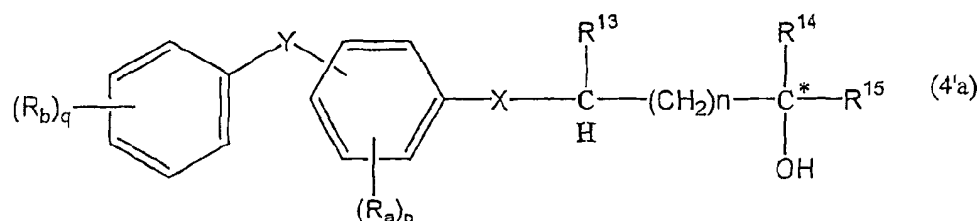
通过使上述环醚化合物 (2) 与上述酚衍生物 (3) 在不对称络合物
 催化剂的存在下反应的工艺，可以获得式 (4') 的旋光活性醇衍生物 (以
 下简称为旋光活性醇衍生物 (4'))：

25



(式中, R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 X 、 m 和 n 的定义与上述相同, *表示不对称碳原子)。

5 作为上述的醇衍生物, 可以举出下述式 (4'a) 所示的醇衍生物 (以下简称为醇衍生物 (4'a)) 的化合物:



(式中, R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R_a 、 R_b 、 X 、 Y 以及 n 、 p 、 q 的定义与上述相同, *表示不对称碳原子)。

- 10 作为这样获得的旋光活性醇衍生物 (4') 和 (4'a), 可以举出例如:
- 旋光活性 1 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇、
- 旋光活性 1 - [4 - (3 - 甲基苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丙醇、
- 旋光活性 1 - [4 - (2 - 氟苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丙醇、
- 旋光活性 1 - [4 - (3 - 氟苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丙醇、
- 15 旋光活性 1 - [4 - (4 - 氟苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丙醇、
- 旋光活性 1 - [4 - (3, 5 - 二氟苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丙醇、
- 旋光活性 1 - [4 - (3, 5 - 二氯苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丙醇、
- 旋光活性 1 - [4 - (3 - 三氟甲基苯氧基)] - 2 - 丙醇、
- 旋光活性 1 - [4 - (3 - 甲氧基苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丙醇、
- 20 旋光活性 1 - (4 - 苄基苯氧基) - 2 - 丙醇、
- 旋光活性 1 - (4 - 苯硫基苯氧基) - 2 - 丙醇、
- 旋光活性 1 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 2 - 丁醇、
- 旋光活性 1 - [4 - (3 - 甲基苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丁醇、
- 旋光活性 1 - [4 - (2 - 氟苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丁醇、

- 旋光活性 1 - [4 - (3 - 氟苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丁醇、
 旋光活性 1 - [4 - (4 - 氟苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丁醇、
 旋光活性 1 - [4 - (3, 5 - 二氟苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丁醇、
 旋光活性 1 - [4 - (3, 5 - 二氯苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丁醇、
 5 旋光活性 1 - [4 - (3 - 三氟甲基苯氧基)] - 2 - 丁醇、
 旋光活性 1 - [4 - (3 - 甲氧基苯氧基) 苯氧基] - 2 - 丁醇、
 旋光活性 1 - (4 - 苄基苯氧基) - 2 - 丁醇、
 旋光活性 1 - (4 - 苯硫基苯氧基) - 2 - 丁醇等。

10 以下对于使上述获得的醇衍生物与卤代含氮杂环化合物在碱的存在下反应来获得含氮杂环化合物的工序进行说明。该工序中, 使旋光活性的醇衍生物与卤代含氮杂环化合物在碱的存在下反应, 可以获得旋光活性的含氮杂环化合物。

作为卤代含氮杂环化合物, 只要是具有能够与上述醇衍生物的羟基反应的卤原子的含氮杂环化合物即可, 可以举出例如式 (5) 所示的卤代
 15 含氮杂环化合物 (以下简称为卤代含氮杂环化合物 (5)):



(式中, Z 为卤原子, R^{17} 为吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三
 嗪基、2 - 噻唑基或二氢 - 2 - 噻唑基。此处, 这些基团也可以具有卤原
 子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基、碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基、碳原子数 1 ~ 4 的
 20 烷硫基、三氟甲基和硝基中选出的 1 个或 2 个以上的取代基。)

卤原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基、碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基可以举出
 与上述相同的那些基团, 作为碳原子数 1 ~ 4 的烷硫基, 可以举出例如甲
 硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、
 叔丁硫基等。

25 作为吡啶基, 可以举出 2 - 吡啶基、3 - 吡啶基、4 - 吡啶基; 作为哒
 嗪基, 可以举出 3 - 哒嗪基等; 作为嘧啶基, 可以举出 2 - 嘧啶基、4 -
 嘧啶基等; 作为吡嗪基, 可以举出例如 2 - 吡嗪基等; 作为三嗪基, 可以
 举出例如 1, 3, 5 - 三嗪 - 2 - 基等。

作为这种卤代含氮杂环化合物 (5), 可以举出例如:

- 30 2 - 氟吡啶、2 - 氯吡啶、2 - 溴吡啶、
 3 - 氯吡啶、4 - 氯吡啶、2 - 氯 - 5 - 甲基吡啶、
 2 - 氯 - 6 - 甲基吡啶、2 - 氯 - 5 - 硝基吡啶、

- 2, 5 - 二氯吡啶、2 - 氯 - 3 - 硝基吡啶、
2, 3 - 二氯 - 5 - 三氟甲基吡啶、
2 - 氯 - 3, 4, 5, 6 - 四氟吡啶、
2 - 氯 - 6 - 氟吡啶、2 - 氯吡嗪、
5 3, 6 - 二氯哒嗪、2 - 氯 - 1, 3 - 噻唑、
2 - 氯 - 5 - 硝基 - 1, 3 - 噻唑、
2 - 氯 - 4, 5 - 二氢 - 1, 3 - 噻唑、
2 - 氯 - 4, 4 - 二甲基 - 5 - 氢 - 1, 3 - 噻唑、
2 - 氯 - 4, 5 - 二氢 - 4 - 甲基 - 1, 3 - 噻唑、
10 2 - 氯 - 4, 5 - 二氢 - 1, 3 - 噻嗪、2 - 氯嘧啶、
2 - 氯 - 4, 6 - 二甲基嘧啶、
4 - 氯 - 2, 6 - 二甲基嘧啶、
2, 4, 6 - 三氯 - 1, 3, 5 - 三嗪、
2 - 氯 - 4, 6 - 二甲硫基 - 1, 3, 5 - 三嗪等。

- 15 卤代含氮杂环化合物的用量，相对于醇衍生物 1 摩尔，通常为 0.5 ~ 10 摩尔，优选为 0.8 ~ 2 摩尔。

- 作为碱，可以举出例如钠、钾等碱金属；例如正丁基锂等烷基锂；
例如氢化钠等碱金属氢化物；例如氨基化锂等氨基碱金属；例如氢氧化
钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物；例如碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐；
20 例如三乙胺等有机碱等，其用量，相对于卤代含氮杂环化合物 1 摩尔，
通常为 1 ~ 2 摩尔。

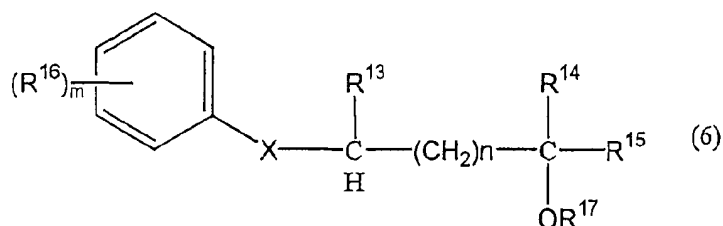
- 反应通常在有机溶剂的存在下实施，作为有机溶剂，可以举出例如
N, N - 二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等非质子性极性溶剂；例如四氢呋喃、
二甲氧基乙烷等醚类溶剂；例如甲苯等芳香烃类溶剂等的单独的或混合
25 的溶剂，或者这些有机溶剂与水的混合溶剂。溶剂的用量没有特别的限
制。使用有机溶剂与水的混合溶剂的场合，为了使反应更平稳地进行，
也可以使用例如苄基三乙基氯化铵、四（正丁基）溴化铵等相转移催化
剂。

- 反应温度通常为 - 80℃ ~ 反应混合物的回流温度的范围，优选为
30 10 ~ 反应混合物的回流温度的范围。

反应结束后，例如向反应混合物中加入水和根据需要的不溶于水的
有机溶剂，进行萃取处理，对获得的有机层进行浓缩处理，由此可以

取出目的产物（旋光活性）含氮杂环化合物。取出的（旋光活性）含氮杂环化合物也可以采用例如重结晶、柱色谱、蒸馏等通常的精制手段进一步精制。

通过使上述醇衍生物（4）与上述卤代含氮杂环化合物（5）反应，
5 可以获得式（6）的含氮杂环化合物：



（式中，X，R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、X和n的定义与上述相同）。

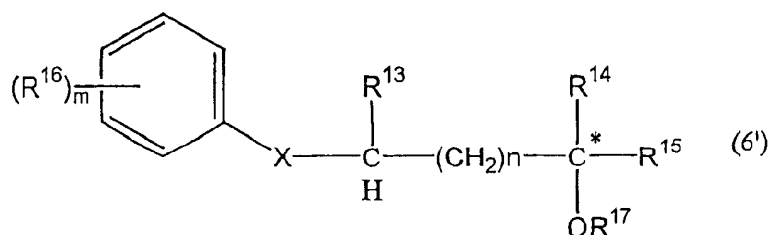
上述反应中，作为醇衍生物使用上述式（4a）和（4'a），由此可以
10 获得式（4a）和（4'a）的羟基上的氢原子转变成R¹⁷的含氮杂环化合物。

作为这样获得的含氮杂环化合物（6），可以举出例如：

- 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 2-[1-甲基-2-(3-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 2-[1-甲基-2-[4-(3-甲基苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
- 15 2-[1-甲基-2-(2-甲基-4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 2-[1-甲基-2-[4-(2-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
- 2-[1-甲基-2-[4-(3-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
- 2-[1-甲基-2-[4-(4-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
- 2-[1-甲基-2-[4-(3,5-二氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
- 20 2-[1-甲基-2-[4-(3,5-二氯苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
- 2-[1-甲基-2-[4-(3-三氟甲基苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
- 2-[1-甲基-2-[4-(3-甲氧基苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
- 2-[1-甲基-2-(4-苄基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 25 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基硫基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 6-甲基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 6-甲基-3-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 5-硝基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、

- 5-氟-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
6-甲氧基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
5-氯-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
3-氯-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
5 3-硝基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
3-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
4-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
3-氯-5-三氟甲基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
10 5-氟-2-[1-甲基-2-[4-(3-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
5-氟-2-[1-甲基-2-[4-(3,5-二氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
15 6-氯-3-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]哒嗪、
2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]噻唑啉、
2-[1-甲基-2-[4-(3-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]噻唑啉、
2-[1-甲基-2-[4-(3,5-二氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]噻唑啉、
20 5-硝基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]噻唑啉、
2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]嘧啶、
2-[1-甲基-2-[4-(3-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]嘧啶、
2-[1-甲基-2-[4-(3,5-二氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]嘧啶、
6-氯-4-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]嘧啶、
25 6-甲硫基-4-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]嘧啶、
4,6-二甲基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]嘧啶、
2,6-二甲基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]嘧啶、
30 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]-3,5-二甲硫基-1,3,5-三嗪、
2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、

- 2-[1-乙基-2-(3-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
2-[1-乙基-2-[4-(3-甲基苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
2-[1-乙基-2-(2-甲基-4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
2-[1-乙基-2-[4-(2-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
5 2-[1-乙基-2-[4-(3-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
2-[1-乙基-2-[4-(4-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
2-[1-乙基-2-[4-(3,5-二氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
2-[1-乙基-2-[4-(3,5-二氯苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
2-[1-乙基-2-[4-(3-三氟甲基苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡
10 啶、
2-[1-乙基-2-[4-(3-甲氧基苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
2-[1-乙基-2-(4-苄基苯氧基)乙氧基]吡啶、
2-[1-乙基-2-(4-苯氧基硫基苯氧基)乙氧基]吡啶、
6-甲基-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
15 6-甲基-3-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
5-硝基-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
5-氟-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
6-甲氧基-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
5-氯-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
20 3-氯-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
3-硝基-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
3-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
4-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
3-氯-5-三氟甲基-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧
25 基]吡啶、
5-氟-2-[1-乙基-2-[4-(3-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡
啶、
5-氟-2-[1-乙基-2-[4-(3,5-二氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]
吡啶等。
- 30 通过使上述旋光活性醇衍生物(4')与上述卤代含氮杂环化合物(5)
反应,可以获得式(6')的旋光活性含氮杂环化合物(以下简称为旋光
活性含氮杂环化合物(6')):



(式中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 X 、 Y 、 n 和*的定义与上述相同)。

作为这样获得的旋光活性含氮杂环化合物(6'), 可以举出例如:

5 旋光活性 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
 旋光活性 2-[1-甲基-2-(3-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
 旋光活性 2-[1-甲基-2-[4-(3-甲基苯氧基)苯氧基]乙氧基]
 吡啶、

旋光活性 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基-2-甲基苯氧基)乙氧基]
 10 吡啶、

旋光活性 2-[1-甲基-2-[4-(2-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]
 吡啶、

旋光活性 2-[1-甲基-2-[4-(3-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]
 吡啶、

15 旋光活性 2-[1-甲基-2-[4-(4-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]
 吡啶、

旋光活性 2-[1-甲基-2-[4-(3,5-二氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]
 吡啶、

旋光活性 2-[1-甲基-2-[4-(3,5-二氯苯氧基)苯氧基]乙氧基]
 20 基]吡啶、

旋光活性 2-[1-甲基-2-[4-(3-三氟甲基苯氧基)苯氧基]乙氧基]
 吡啶、

旋光活性 2-[1-甲基-2-[4-(3-甲氧基苯氧基)苯氧基]乙氧基]
 基]吡啶、

25 旋光活性 2-[1-甲基-2-(4-苄基苯氧基)乙氧基]吡啶、

旋光活性 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基硫基苯氧基)乙氧基]吡啶、

旋光活性 6-甲基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]
 吡啶、

- 旋光活性 6-甲基-3-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 旋光活性 5-硝基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 5 旋光活性 5-氟-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 旋光活性 6-甲氧基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 旋光活性 5-氯-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 10 吡啶、
- 旋光活性 3-氯-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 旋光活性 3-硝基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 15 旋光活性 3-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 旋光活性 4-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 旋光活性 3-氯-5-三氟甲基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、
- 旋光活性 5-氟-2-[1-甲基-2-[4-(3-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
- 20 吡啶、
- 旋光活性 5-氟-2-[1-甲基-2-[4-(3,5-二氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、
- 旋光活性 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡嗪、
- 旋光活性 6-氯-3-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡嗪、
- 25 吡嗪、
- 旋光活性 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]噻唑啉、
- 旋光活性 2-[1-甲基-2-[4-(3-氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]噻唑啉、
- 旋光活性 2-[1-甲基-2-[4-(3,5-二氟苯氧基)苯氧基]乙氧基]噻唑啉、
- 30 噻唑啉、
- 旋光活性 5-硝基-2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]噻唑啉、

- 旋光活性 2 - [1 - 甲基 - 2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 乙氧基] 嘧啶、
旋光活性 2 - [1 - 甲基 - 2 - [4 - (3 - 氟苯氧基) 苯氧基] 乙氧基] 嘧啶、
旋光活性 2 - [1 - 甲基 - 2 - [4 - (3, 5 - 二氟苯氧基) 苯氧基] 乙氧基] 嘧啶、
5 旋光活性 6 - 氯 - 4 - [1 - 甲基 - 2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 乙氧基] 嘧啶、
旋光活性 6 - 甲硫基 - 4 - [1 - 甲基 - 2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 乙氧基] 嘧啶、
10 旋光活性 4, 6 - 二甲基 - 2 - [1 - 甲基 - 2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 乙氧基] 嘧啶、
旋光活性 2, 6 - 二甲基 - 2 - [1 - 甲基 - 2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 乙氧基] 嘧啶、
旋光活性 2 - [1 - 甲基 - 2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 乙氧基] - 3, 5 - 二甲硫基 - 1, 3, 5 - 三嗪、
15 旋光活性 2 - [1 - 乙基 - 2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 乙氧基] 吡啶、
旋光活性 2 - [1 - 乙基 - 2 - (3 - 苯氧基苯氧基) 乙氧基] 吡啶、
旋光活性 2 - [1 - 乙基 - 2 - [4 - (3 - 甲基苯氧基) 苯氧基] 乙氧基] 吡啶、
20 旋光活性 2 - [1 - 乙基 - 2 - (4 - 苯氧基 - 2 - 甲基苯氧基) 乙氧基] 吡啶、
旋光活性 2 - [1 - 乙基 - 2 - [4 - (2 - 氟苯氧基) 苯氧基] 乙氧基] 吡啶、
旋光活性 2 - [1 - 乙基 - 2 - [4 - (3 - 氟苯氧基) 苯氧基] 乙氧基] 吡啶、
25 旋光活性 2 - [1 - 乙基 - 2 - [4 - (4 - 氟苯氧基) 苯氧基] 乙氧基] 吡啶、
旋光活性 2 - [1 - 乙基 - 2 - [4 - (3, 5 - 二氟苯氧基) 苯氧基] 乙氧基] 吡啶、
30 旋光活性 2 - [1 - 乙基 - 2 - [4 - (3, 5 - 二氯苯氧基) 苯氧基] 乙氧基] 吡啶、
旋光活性 2 - [1 - 乙基 - 2 - [4 - (3 - 三氟甲基苯氧基) 苯氧基] 乙

氧基]吡啶、

旋光活性 2-[1-乙基-2-[4-(3-甲氧基苯氧基)苯氧基]乙氧基]吡啶、

旋光活性 2-[1-乙基-2-(4-苄基苯氧基)乙氧基]吡啶、

5 旋光活性 2-[1-乙基-2-(4-苯氧基硫基苯氧基)乙氧基]吡啶、
旋光活性 6-甲基-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]
吡啶、

旋光活性 6-甲基-3-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]
吡啶、

10 旋光活性 5-硝基-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]
吡啶、

旋光活性 5-氟-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]
吡啶、

旋光活性 6-甲氧基-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]
15 基]吡啶、

旋光活性 5-氯-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]
吡啶、

旋光活性 3-氯-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]
吡啶、

20 旋光活性 3-硝基-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]
吡啶、

旋光活性 3-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、

旋光活性 4-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶、

旋光活性 3-氯-5-三氟甲基-2-[1-乙基-2-(4-苯氧基苯氧基)
25 基]乙氧基]吡啶、

旋光活性 5-氟-2-[1-乙基-2-[4-(3-氟苯氧基)苯氧基]
乙氧基]吡啶、

旋光活性 5-氟-2-[1-乙基-2-[4-(3,5-二氟苯氧基)苯氧基]
基]乙氧基]吡啶等。

30

实施例

以下，用实施例更详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例的
限定。应予说明，收率是由高速液相色谱的分析结果计算得出的，旋光

活性醇衍生物的光学纯度采用旋光活性柱 (CHIRALCEL OD: 大赛路 (ダイセル) 化学工业株式会社制)、旋光活性含氮杂环化合物的光学纯度采用旋光活性柱 (CHIRALCEL OJ-H: 大赛路 (ダイセル) 化学工业株式会社制), 分别由高速液相色谱的分析结果计算得出的。

5 实施例 1

向经过氮气置换的 200 mL 可分离烧瓶中加入 (R,R) - (-) - N,N' - 二 (3,5 - 二叔丁基亚水杨基) - 1,2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III) 404 mg 和甲基叔丁基醚 10 mL, 进而加入四异丙氧基钛 147 mg, 在室温下搅拌 1 小时, 配制催化剂溶液 (催化剂溶液的颜色由褐色变化
10 为青褐色)。向催化剂溶液中加入 4 - 苯氧基苯酚 9.41 g 和甲基叔丁基醚 10 mL, 将内温冷却至 5℃ 后, 花 30 分钟滴入环氧丙烷 13.2 g。在相同温度下搅拌、保持并使其反应 8 小时, 然后加入水, 用醋酸乙酯进行萃取处理。从获得的有机层中蒸馏除去溶剂, 获得含有 (S) - (+) - 1 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇的固形物质。

15 (S) - (+) - 1 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇的收率: 98 % (以 4 - 苯氧基苯酚为基准), 光学纯度: 98 % e. e.

使氢化钠 (60 重量 % 油悬浮液) 1.14 g 悬浮于 N,N - 二甲基甲酰胺 40 mL 中, 在冰冷下向该悬浮液中缓慢加入上述获得的固形物质 (纯含量: 5.34 g) 溶解于 N,N - 二甲基甲酰胺 20 g 中的溶液, 在室温下搅拌
20 并保持 1 小时。接着, 加入 2 - 氯吡啶 3.64 g, 在内温 60℃ 下搅拌并使其反应 10 小时。然后, 向反应液中注入冰水, 用醋酸乙酯进行 3 次萃取处理。将获得的有机层浓缩, 获得含有 (S) - (+) - 2 - [1 - 甲基 - 2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 乙氧基] 吡啶的固形物质。

(S) - (+) - 2 - [1 - 甲基 - 2 - (4 - 苯氧基苯氧基) 乙氧基] 吡
25 啶的收率: 91 % (以 (S) - (+) - 1 - (4 - 苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇为基准), 光学纯度: 98 % e. e.

实施例 2

向经过氮气置换的 50 mL Schlenk 管中加入 (R,R) - (-) - N,N' - 二 (3,5 - 二叔丁基亚水杨基 (salicylidene)) - 1,2 - 环己烷二氨基 4 - 苯氧基苯酚钴 (III) 81 mg 和甲基叔丁基醚 1 mL, 进而加入无水
30 氯化铝 13 mg 和 3A 分子筛 1 g, 在室温下搅拌 1 小时, 配制催化剂溶液。

随着时间的经过，催化剂溶液的颜色由褐色变化为深绿色。向深绿色的催化剂溶液中加入 4-苯氧基苯酚 960 mg 和环氧丙烷 1.47 g，然后在室温下搅拌并使其反应 20 小时。反应结束后，蒸馏除去甲基叔丁基醚，获得含有 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇的油状物质。

5 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇的收率：82 %
(以 4-苯氧基苯酚为基准)，光学纯度：92 % e. e.

与实施例 1 同样地使获得的含有 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇的油状物质与 2-氯吡啶反应，由此获得 (S) - (+) - 2 - [1-甲基 - 2 - (4-苯氧基苯氧基) 乙氧基] 吡啶。

10

实施例 3

实施例 2 中，使用氯化二乙基铝/己烷溶液 0.1 mL 代替无水氯化铝时，催化剂溶液的颜色由于氯化二乙基铝/己烷溶液的添加，由褐色变化为深绿色。然后，与实施例 2 同样地将 4-苯氧基苯酚和环氧丙烷加入到深绿色的催化剂溶液中，使其反应，以收率 72 %、光学纯度 87 % e. e. 获得 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇。

15

与实施例 1 同样地使获得的 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇与 2-氯吡啶反应，由此获得 (S) - (+) - 2 - [1-甲基 - 2 - (4-苯氧基苯氧基) 乙氧基] 吡啶。

20

实施例 4

实施例 2 中，使用三叔丁氧基铝 26 mg 代替无水氯化铝，催化剂溶液的颜色由于三叔丁氧基铝的添加，由褐色变化为青褐色。然后，与实施例 2 同样地将 4-苯氧基苯酚和环氧丙烷加入到带有浅绿色的褐色的催化剂溶液中，使其反应，以收率 68 %、光学纯度 87 % e. e. 获得 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇。

25

与实施例 1 同样地使获得的 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇与 2-氯吡啶反应，由此获得 (S) - (+) - 2 - [1-甲基 - 2 - (4-苯氧基苯氧基) 乙氧基] 吡啶。

30

实施例 5

实施例 2 中，使用三叔乙氧基铝 16 mg 代替无水氯化铝时，催化剂

溶液的颜色由于三乙氧基铝的添加,由褐色变化为青褐色。然后,与实施例 2 同样地将 4-苯氧基苯酚和环氧丙烷加入到青褐色的催化剂溶液中,使其反应,以收率 83%、光学纯度 90% e. e. 获得 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇。

- 5 与实施例 1 同样地使获得的 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇与 2-氯吡啶反应,由此获得 (S) - (+) - 2 - [1-甲基 - 2 - (4-苯氧基苯氧基) 乙氧基]吡啶。

实施例 6

- 10 实施例 2 中,使用四异丙氧基钛 29 mg 代替无水氯化铝时,催化剂溶液的颜色由于四异丙氧基钛的添加,由褐色变化为青褐色。然后,与实施例 2 同样地将 4-苯氧基苯酚和环氧丙烷加入到青褐色的催化剂溶液中,使其反应,以收率 84%、光学纯度 95% e. e. 获得 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇。

- 15 与实施例 1 同样地使获得的 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇与 2-氯吡啶反应,由此获得 (S) - (+) - 2 - [1-甲基 - 2 - (4-苯氧基苯氧基) 乙氧基]吡啶。

实施例 7

- 20 实施例 2 中,使 (R,R) - (-) - N,N' - 二(3,5-二叔丁基亚水杨基) - 1,2-环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚钴(III)的用量为 41 mg,使用四异丙氧基钛 15 mg 代替无水氯化铝时,催化剂溶液的颜色由于四异丙氧基钛的添加,由褐色变化为青褐色。然后,与实施例 2 同样地将 4-苯氧基苯酚和环氧丙烷加入到青褐色的催化剂溶液中,使其反应,以
25 收率 77%、光学纯度 94% e. e. 获得 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇。

与实施例 1 同样地使获得的 (S) - (+) - 1 - (4-苯氧基苯氧基) - 2 - 丙醇与 2-氯吡啶反应,由此获得 (S) - (+) - 2 - [1-甲基 - 2 - (4-苯氧基苯氧基) 乙氧基]吡啶。

30

实施例 8

向经过氮气置换的 50 mL Schlenk 管中加入 (R,R) - (-) - N,N

-二(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚
钴(III) 404 mg 和甲基叔丁基醚 10 mL, 测定反应液的 IR 光谱。接着,
加入四异丙氧基钛 147 mg 时, 反应液的颜色由褐色变化为青褐色, 除了
来自 (R,R)-()-N,N'-二(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环
5 己烷二氨基 4-苯氧基苯酚钴(III)、甲基叔丁基醚和四异丙氧基钛的
峰以外, 还在 752 cm^{-1} 和 956 cm^{-1} 处生成峰。

比较例 1

向经过氮气置换的 50 mL Schlenk 管中加入 (R,R)-()-N,N'
10 -二(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环己烷二氨基 4-苯氧基苯酚
钴(III) 202 mg、3A 分子筛 1 g、4-苯氧基苯酚 960 mg 和环氧丙烷
1.47 g, 然后在室温下搅拌并使其反应 20 小时。反应结束后, 蒸馏除去
溶剂, 获得含有 (S)-(+) -1-(4-苯氧基苯氧基)-2-丙醇的
油状物质。与实施例 1 同样地将该油状物质用高速液相色谱进行分析时
15 得知, (S)-(+) -1-(4-苯氧基苯氧基)-2-丙醇的收率为 14
% (以 4-苯氧基苯酚为基准), 光学纯度为 77% e. e.。

比较例 2

向经过氮气置换的 50 mL Schlenk 管中加入 4-苯氧基苯酚 960 mg
20 和甲基叔丁基醚 1 mL, 进而加入无水氯化铝 13 mg、3A 分子筛 1 g 和环
氧丙烷 1.47 g, 在室温下搅拌并使其反应 20 小时。反应结束后, 蒸馏
除去甲基叔丁基醚, 获得油状物质。将该油状物质用高速液相色谱进行
分析时得知, 其主要成分为 4-苯氧基苯酚, 4-苯氧基苯酚的回收率为
93%。

25

实施例 9

向经过氮气置换的 200 mL 可分离烧瓶中加入 N,N'-二(亚水杨基)
-1,2-二苯基乙烯二氨基 4-苯氧基苯酚钴(III) 170 mg 和甲基叔丁
基醚 10 mL, 进而加入四异丙氧基钛 733 mg, 在室温下搅拌 1 小时, 配
30 制催化剂溶液(催化剂溶液的颜色由褐色变化为青褐色)。向该催化剂
溶液中加入 4-苯氧基苯酚 9.41 g 和甲基叔丁基醚 10 mL, 将内温冷却
至 5°C 。花 30 分钟向其中滴入环氧丙烷 6.6 g, 然后在 5°C 下搅拌并使

其反应 8 小时。反应结束后，蒸馏除去甲基叔丁基醚，获得含有 1-(4-苯氧基苯氧基)-2-丙醇的油状物质。将该油状物质用高速液相色谱（以下简称为 LC）进行定量分析时得知，1-(4-苯氧基苯氧基)-2-丙醇的收率为 93%（以 4-苯氧基苯酚为基准），异构体比 1 为 0.001。

5 此处，异构体比 1 由以下公式计算得出。

异构体比 1 = [2-(4-苯氧基苯氧基)-1-丙醇的 LC 面积值] / [2-(4-苯氧基苯氧基)-1-丙醇的 LC 面积值 + 1-(4-苯氧基苯氧基)-2-丙醇的 LC 面积值]

向获得的油状物质（纯含量：10.5 g）中加入 2-氯吡啶 6.5 g 和
10 氢氧化钠（粒状）3.5 g，在内温 100℃下搅拌、混合。然后，在内温 150℃、操作压力 70 Torr（相当于 9.3 kPa）下，一边进行共沸脱水一边使其反应 3 小时。然后，在内温 157℃、操作压力 10 Torr（相当于 1.3 kPa）下，蒸馏除去残留的 2-氯吡啶，冷却。向反应液中加入水和甲苯，用硅藻土过滤后，用甲苯进行萃取处理，将获得的有机层浓缩，获得 2-[1-
15 -甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶。收率 90%。异构体比 2 为 0.001。

此处，异构体比 2 由以下公式计算得出。

异构体比 2 = {2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶的 LC 面积值} / {2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶的
20 LC 面积值 + 2-[2-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶的 LC 面积值}

实施例 10

向经过氮气置换的 50 mL Schlenk 管中加入 N,N'-二（亚水杨基）
25 -乙烯二氨基 4-苯氧基苯酚钴（III）26 mg 和甲基叔丁基醚 1 mL，进而加入四异丙氧基钛 74 mg，在室温下搅拌 1 小时，配制催化剂溶液。向该催化剂溶液中加入 4-苯氧基苯酚 960 mg 和环氧丙烷 1.47 g，然后在室温下搅拌并使其反应 20 小时。反应结束后，蒸馏除去甲基叔丁基醚，获得含有 1-(4-苯氧基苯氧基)-2-丙醇的油状物质。收率：92%（以
30 4-苯氧基苯酚为基准）。异构体比 1 = 0.003（异构体比 1 是基于上述实施例 9 中记载的公式计算得出的）。

与实施例 9 同样地使获得的含有 1-(4-苯氧基苯氧基)-2-丙醇

的油状物质与 2-氯吡啶反应，由此获得 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶。

实施例 11

- 5 实施例 9 中，使用 N,N'-二(亚水杨基)-1,2-二苯基乙烯二氨基 4-苯氧基苯酚钴(III) 17 mg 代替 N,N'-二(亚水杨基)-乙烯二氨基 4-苯氧基苯酚钴(III) 26 mg，使配制催化剂时所使用的甲基叔丁基醚的用量为 2 mL，除此之外，与实施例 9 同样地实施，获得 1-(4-苯氧基苯氧基)-2-丙醇。收率 95%，异构体比 1 = 0.003 (异构体
10 比 1 是基于上述实施例 9 中记载的公式计算得出的)。

与实施例 9 同样地使获得的含有 1-(4-苯氧基苯氧基)-2-丙醇的油状物质与 2-氯吡啶反应，由此获得 2-[1-甲基-2-(4-苯氧基苯氧基)乙氧基]吡啶。

产业上的利用可能性

- 15 根据本发明，使(旋光活性)金属络合物与路易斯酸反应而生成的新型的(不对称)络合物催化剂，在环醚化合物与酚衍生物的反应中，显示出很高的催化活性，因此，通过在该(不对称)络合物催化剂的存在下使环醚化合物与酚衍生物反应，可以在工业上有利地制造(旋光活性)醇衍生物，通过使获得的该(旋光活性)醇衍生物与卤代含氮杂环
20 化合物在碱的存在下反应，可以在工业上有利地获得(旋光活性)含氮杂环化合物。