

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5841676号
(P5841676)

(45) 発行日 平成28年1月13日 (2016. 1. 13)

(24) 登録日 平成27年11月20日 (2015. 11. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 253/30 (2006. 01)

C O 7 C 253/30

C O 7 C 255/47 (2006. 01)

C O 7 C 255/47

C O 7 C 209/26 (2006. 01)

C O 7 C 209/26

C O 7 C 209/48 (2006. 01)

C O 7 C 209/48

C O 7 C 211/19 (2006. 01)

C O 7 C 211/19

請求項の数 10 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-545780 (P2014-545780)
 (86) (22) 出願日 平成25年11月8日 (2013. 11. 8)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/080317
 (87) 国際公開番号 W02014/073664
 (87) 国際公開日 平成26年5月15日 (2014. 5. 15)
 審査請求日 平成26年11月17日 (2014. 11. 17)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-247510 (P2012-247510)
 (32) 優先日 平成24年11月9日 (2012. 11. 9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100110928
 弁理士 速水 進治
 (72) 発明者 徳永 幸一
 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株
 式会社内
 (72) 発明者 柿沼 直志
 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株
 式会社内
 (72) 発明者 隈 茂教
 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株
 式会社内

最終頁に続く

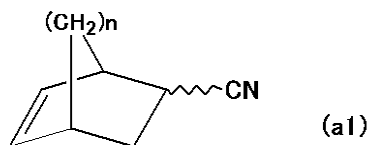
(54) 【発明の名称】 アルデヒド化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (a 1)

【化 1】



(式 (a 1) 中、n は、0、1 または 2 を示す。)

で表される化合物を、当該化合物 1 モルに対して 0 . 0 1 ~ 1 0 p p m モルの第 8 ~ 1 0 族金属を含む金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させる工程を備え、

前記工程において、一般式 (a 1) で表される化合物に含まれるアクリロニトリル量が、第 8 ~ 1 0 族金属 1 モルに対して、0 . 0 5 倍モル以上 2 0 0 倍モル以下である、アルデヒド化合物の製造方法。

【請求項 2】

前記第 8 ~ 1 0 族金属を含む金属化合物が、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物である、請求項 1 に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

【請求項 3】

10

20

前記第 8 ～ 10 族金属を含む金属化合物が、ロジウム化合物である、請求項 1 または 2 に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

【請求項 4】

前記第 8 ～ 10 族金属は、一般式 (a 1) で表される化合物 1 モルに対して、1 ～ 5 ppm モルである、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

【請求項 5】

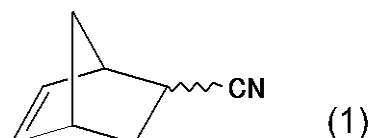
前記リン化合物は、三価のリン化合物である、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

【請求項 6】

前記一般式 (a 1) で表される化合物は、下記化学式 (1)

10

【化 2】



で表される化合物である、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

【請求項 7】

前記工程において、一般式 (a 1) で表される化合物に含まれるアクリロニトリル量が、第 8 ～ 10 族金属 1 モルに対して、140 倍モル以下である、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

20

【請求項 8】

前記工程において、一般式 (a 1) で表される化合物に含まれるアクリロニトリル量が、第 8 ～ 10 族金属 1 モルに対して、50 倍モル以下である、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の製造方法によりアルデヒド化合物を製造し、次いで、アンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる工程を含む、アミン化合物の製造方法。

30

【請求項 10】

請求項 9 に記載の製造方法によりアミン化合物を製造し、次いで、カルボニル化剤と反応させる工程を含む、イソシアネート化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルデヒド化合物の製造方法、この製造方法により得られたアルデヒド化合物を用いた、アミン化合物の製造方法およびイソシアネート化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

ノルボルネン化合物を用いたアルデヒド化合物の製造方法としては、例えば特許文献 1 ～ 3 に記載の方法が知られている。

【0003】

特許文献 1 ～ 3 には、触媒存在下で、 H_2 / CO 混合ガスを用いてシアンノルボルネンをヒドロホルミル化させ、ホルミルシアンノルボルネンを製造する方法が開示されている。特許文献 1 および 2 には、触媒として金属化合物を用いた例が開示されている。なお、目的化合物を高選択的に得ることができ、反応圧力を低く抑制することができることから、触媒としてロジウム錯体が好ましく用いられている。

【0004】

特許文献 1 には、触媒をシアンノルボルネンに対し 0.1 ～ 10 重量%とすることがで

50

きると記載されている。特許文献2には、触媒濃度を0.5～10mmol/lとし、トリアリールホスフィンをロジウム1モルに対して3～300モルの範囲で用いることができると記載されている。

【0005】

特許文献4には、遷移金属触媒と三価のリン化合物の存在下で、 H_2/CO 混合ガスを用いてオレフィン系化合物をヒドロホルミル化する方法が開示されている。そして、金属触媒の含量は、触媒組成物の重さまたは体積を基準に、遊離金属含量が10～1000ppmであると記載されている。

【0006】

特許文献5には、金属リガンド錯体触媒に関して記載されており、金属としてロジウム、リガンドとして有機燐リガンドが挙げられている。これらの使用量としては、遊離の金属として計算した場合、約1ppm～10,000ppmの範囲の金属濃度、およびリガンド：金属のモル比が1：1～200：1と記載されている。

また、特許文献6には、鎖状のオレフィン化合物をヒドロホルミル化させ、アルデヒド化合物を製造する方法が開示されている。

【0007】

特許文献6の実施例には、ロジウム触媒およびビスホスファイトの存在下で、7-オクテナールをヒドロホルミル化させた例が記載されている。7-オクテナール1molに対しロジウムは3ppmmol程度で用いられており、ロジウム原子/リン原子はモル比で1/20であると記載されている。一方、特許文献6の0084段落には、金属1モルに対してリン原子換算で2～1000モルが好ましく、1000モルを超える場合は、反応速度が極めて小さくなる傾向があると記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開昭57-193438号公報

【特許文献2】特開昭60-72844号公報

【特許文献3】米国特許3,143,570号公報

【特許文献4】特表2010-538818号公報

【特許文献5】特表2003-505438号公報

【特許文献6】特開2008-031125号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

近年、技術の発達に伴い希少金属の使用量が増加しており、希少金属資源の枯渇や価格の上昇が問題となってきた。したがって、いわゆるレアメタルの使用量を低減し、有効活用することが広く求められてきている。

【0010】

しかしながら、ノルボルネン化合物、例えば、シアノノルボルネンのヒドロホルミル化反応において、触媒である金属化合物の量を低減すると、反応速度が低下したり、または反応自体が進まなくなり収率が低下するなど、生産性に問題が生じることがわかった。工業的な生産においては、反応速度の低下は、次工程への繋ぎこみに問題を生じ、効率的な生産ができなくなる。

【0011】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、高価な触媒である金属の量を減らして、アルデヒドを製造するにあたって、金属の量を低減しても反応速度の低下を抑えることができる工業的に有利な方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本願発明者は、上述の課題を解決するため、反応速度の低下要因を鋭意検討したところ

10

20

30

40

50

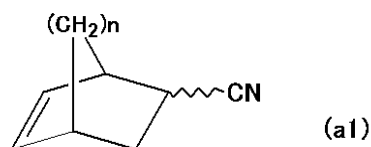
、反応系内にアクリロニトリルが存在すると、反応速度が低下することを見出した。そして、このアクリロニトリル量を制御することで、反応速度の低下なくアルデヒドを製造できることを見出し、本発明に到達した。

本発明は以下に示すことができる。

【 0 0 1 3 】

[1] 下記一般式 (a 1)

【 化 1 】



10

(式 (a 1) 中、 n は、0、1または2を示す。)

で表される化合物を、当該化合物 1 モルに対して 0 . 0 1 ~ 1 0 p p m モルの第 8 ~ 1 0 族金属を含む金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させる工程を備え、

前記工程において、一般式 (a 1) で表される化合物に含まれるアクリロニトリル量が、第 8 ~ 1 0 族金属 1 モルに対して、0 . 0 5 倍モル以上 2 0 0 倍モル以下である、アルデヒド化合物の製造方法。

【 0 0 1 4 】

20

[2] 前記第 8 ~ 1 0 族金属を含む金属化合物が、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物である、[1] に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[3] 前記第 8 ~ 1 0 族金属を含む金属化合物が、ロジウム化合物である、[1] または [2] に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

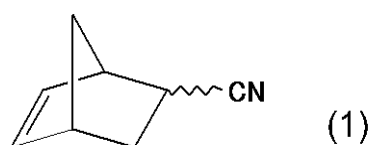
[4] 前記第 8 ~ 1 0 族金属は、一般式 (a 1) で表される化合物 1 モルに対して、1 ~ 5 p p m モルである、[1] 乃至 [3] のいずれか一つに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[5] 前記リン化合物は、三価のリン化合物である、[1] 乃至 [4] のいずれか一つに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[6] 前記一般式 (a 1) で表される化合物は、下記化学式 (1)

30

【 化 2 】



で表される化合物である、[1] 乃至 [5] のいずれか一つに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

【 0 0 1 5 】

[7] 前記工程において、一般式 (a 1) で表される化合物に含まれるアクリロニトリル量が、第 8 ~ 1 0 族金属 1 モルに対して、1 4 0 倍モル以下である、[1] 乃至 [6] のいずれか一つに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

40

[8] 前記工程において、一般式 (a 1) で表される化合物に含まれるアクリロニトリル量が、第 8 ~ 1 0 族金属 1 モルに対して、5 0 倍モル以下である、[1] 乃至 [7] のいずれか一つに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[9] [1] 乃至 [8] のいずれか一つに記載の製造方法によりアルデヒド化合物を製造し、次いで、アンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる工程を含む、アミン化合物の製造方法。

[1 0] [9] に記載の製造方法によりアミン化合物を製造し、次いで、カルボニル化剤と反応させる工程を含む、イソシアネート化合物の製造方法。

50

【 0 0 1 6 】

なお、本発明における「リン化合物」は、第 8 ～ 1 0 族金属と錯体を形成することができるリン化合物を意味する。

また、本発明において、物質 A 1 m o l に対して、物質 B を 1×10^{-6} m o l の量で用いる場合、物質 B の量を 1 p p m m o l と表記する。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明のアルデヒド化合物の製造方法によれば、触媒である金属の量を低減した際に起こる反応速度の低下を抑え、工業的に有利なアルデヒド化合物の製造が可能となる。本発明のアミン化合物の製造方法、およびイソシアネート化合物の製造方法は、アルデヒド化合物の製造方法を一工程として含むので、本発明によりイソシアネート化合物、アミン化合物の生産性および収率も優れるという効果を与える。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

【 0 0 1 9 】

【図 1】実施例 1 で得られた化合物の ^1H -NMR チャートである。

【図 2】実施例 2 で得られた化合物の ^1H -NMR チャートである。

【図 3】実施例 3 で得られた化合物の ^1H -NMR チャートである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

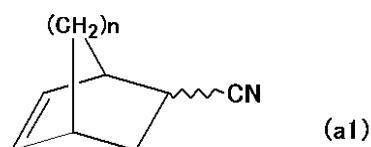
以下、本実施形態のアルデヒド化合物の製造方法について説明し、アミン化合物の製造方法、次いでイソシアネート化合物の製造方法について説明する。

【 0 0 2 1 】

本実施形態のアルデヒド化合物の製造方法に用いる、下記一般式 (a 1) で表される化合物 (以下、化合物 (a 1)) は、アクリロニトリルと、共役二重結合を有する化合物とをディールスアルダー反応で合成することにより得られる。

【 0 0 2 2 】

【化 3】



【 0 0 2 3 】

式 (a 1) 中、 n は、0、1 または 2 を示し、0 または 1 が好ましく、1 がより好ましい。

なお、化合物 (a 1) は、エンド体またはエキソ体の何れかであってもよく、これらを任意の割合で含む混合物であってもよい。

【 0 0 2 4 】

共役二重結合を有する化合物としては、ブタジエン、シクロペンタジエン、1, 3 - シクロヘキサジエンを挙げることができる。なお、原料のシクロペンタジエンは常温、常圧条件下では 2 量体のジシクロペンタジエンとして存在しており、このジシクロペンタジエンは反応条件下で分解してシクロペンタジエンを生成するため、通常、反応にはジシクロペンタジエンが用いられる。本実施形態においては、ジシクロペンタジエンを用いることが好ましい。

本工程は、反応温度 1 0 0 ～ 2 5 0 、反応時間 0 . 1 ～ 1 0 時間の条件で行うことができる。化合物 (a 1) に含まれるアクリロニトリルは、当該製造工程における未反応物である。具体的には、アクリロニトリルの未反応物は、化合物 (a 1) を合成した後に得

られる反応液に含まれる。

【0025】

本工程においては、後述するアルデヒド化合物の合成工程におけるアクリロニトリル量が、第8～10族金属1モルに対して、200倍モル以下、好ましくは140倍モル以下、より好ましくは50倍モル以下となるように、アクリロニトリル量を調整する。下限値は特に限定されないが、0.05倍モル以上であることが好ましい。下限値が上記値であれば、アクリロニトリル量を低減する工程が煩雑とならず、生産性に影響を与えないため好ましい。なお、上限値と下限値は適宜組み合わせることができる。

【0026】

具体的には、化合物(a1)を合成した後の反応液に含まれるアクリロニトリル量が当該量となるように、上記反応条件や原料としてのアクリロニトリル量を調整する方法や、化合物(a1)を合成した後の反応液に含まれるアクリロニトリル量を低減し、アクリロニトリル量を当該量に調整する方法等を挙げることができる。アクリロニトリル量を低減する方法としては、減圧蒸留、もしくはカラムによる精製などが挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0027】

<アルデヒド化合物の製造方法>

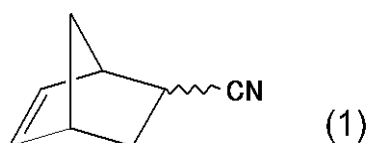
そして、アクリロニトリルを所定の範囲で含む化合物(a1)を、化合物(a1)1モルに対して0.01～10ppmモルの「第8～10族金属を含む金属化合物」とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させる。具体的には、アクリロニトリル量が調整された化合物(a1)を、反応系内のアクリロニトリル量が上記の範囲で調整された状態で、当該反応を行うことができる。

【0028】

本実施形態においては、化合物(a1)は、nが1であることがより好ましい。当該化合物は、具体的に、下記化学式(1)で表される。

【0029】

【化4】



【0030】

なお、化学式(1)で表される化合物は、エンド体またはエキソ体の何れかであってもよく、これらを任意の割合で含む混合物であってもよい。

本実施形態の反応に用いられる第8～10族金属を含む金属化合物は、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物である。

【0031】

ロジウム化合物としては、例えば $Rh(acac)(CO)_2$ 、 $Rh(acac)_3$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhBr(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Rh_2(CO)_8$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ などが挙げられる。コバルト化合物としては、例えば $HCo(CO)_3$ 、 $HCo(CO)_4$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $HCo_3(CO)_9$ などが挙げられる。ルテニウム化合物としては、例えば $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ 、 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 、 $RuCl_3(PPh_3)_3$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ などが挙げられる。また、鉄化合物としては、例えば $Fe(CO)_5$ 、 $Fe(CO)_4PPh_3$ 、 $Fe(CO)_4(PPh_3)_2$ などが挙げられる。なお、「acac」はアセチルアセトナトを意味する。

【0032】

本実施形態の反応に用いられるロジウム化合物としては、1価のロジウム金属を含む化合物であれば特に制限されないが、ジカルボニルアセチルアセトナトロジウム($Rh(a$

10

20

30

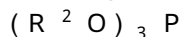
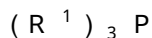
40

50

c a c) (C O) ₂)、ドデカカルボニルテトラロジウム (R h ₄ (C O) ₁₂)、ヘキサデカカルボニルヘキサロジウム (R h ₆ (C O) ₁₆)、オクタカルボニルジロジウム (R h ₂ (C O) ₈) 等のロジウムカルボニル触媒；塩化ロジウム等を挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

本実施形態の反応に用いられるリン化合物としては、三価のリン化合物であれば特に制限されないが、下記式で表される化合物を用いることが好ましい。



上記式中、R¹、R²は同一又は異なってもよく、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～16のアルキル基または炭素数6～16のアリール基を示す。

【 0 0 3 4 】

リン化合物として、具体的には、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリ(メチルベンゼン)ホスフィン、トリ(エチルベンゼン)ホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エチレン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、2,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1-ビナフチル、トリメトキシホスファイト、トリエトキシホスファイト、トリプロポキシホスファイト、トリイソプロポキシホスファイト、トリメチルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジターシャルブチルフェニル)ホスファイト等の三価のリン化合物を挙げることができる。

これらの原料等を用いたヒドロホルミル化反応において、使用する第8～10族金属の量は、化合物(a1)1モルに対して、0.01～10ppmモルであり、好ましくは、1～10ppmモル、より好ましくは1～5ppmモルである。上記数値範囲であれば、高価な触媒を過度に用いることなく、円滑な反応の進行を担保することができる。

【 0 0 3 5 】

また、使用するリン化合物の量は、第8～10族金属に対して100倍モル以上、より好ましくは100倍モル以上10000倍モル以下である。

なお、上記の数値範囲は任意に組み合わせることができる。

【 0 0 3 6 】

アルデヒド化合物の合成は、具体的には、以下のようにして行うことができる。

まず、容器内に、ロジウム化合物と、リン化合物と、原料の化合物(a1)を挿入する。そこに、水素および一酸化炭素ガスを供給しながら、温度30～120、圧力0.1～1.0MPa、反応時間1～8時間で行うことができる。なお、油相のみの均一反応系また水層および油層からなる二層反応系を適宜選択してヒドロホルミル化反応を行うことができる。

これにより、化合物(a1)をヒドロホルミル化し、アルデヒド化合物が合成される。

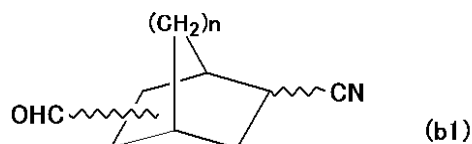
【 0 0 3 7 】

なお、ヒドロホルミル化反応は、無溶剤中で行うこともでき、置換又は無置換の芳香族化合物、置換又は無置換の脂肪族炭化水素化合物、アルコールを用いることができ、例えばトルエン、ベンゼン、ヘキサン、オクタン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、オルソジクロルベンゼン、エタノール、ペンタノール、オクタノール等の溶剤中で行うこともできる。本実施形態におけるヒドロホルミル化反応は、高濃度における反応性にも優れるため、無溶剤中でヒドロホルミル化反応を行うことができる。これにより、溶媒を留去する工程等が必要でなくなるため、工程が簡便なものとなり、また容積効率も向上し、生産効率にも優れる。

本実施形態の製造方法により、一般式(a1)の化合物から下記一般式(b1)で表されるアルデヒド化合物が合成される。

【 0 0 3 8 】

【化 5】



【 0 0 3 9 】

n が 1 または 2 の場合、一般式 (b 1) で表される化合物は、「 2 位と 5 位が所定の基で置換された化合物 (以下、 2 , 5 体) 」、または「 2 位と 6 位が所定の基で置換された化合物 (以下、 2 , 6 体) 」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、 2 , 5 体および 2 , 6 体は、各々、置換基の立体配置により、エンド - エンド体、エンド - エキソ体、エキソ - エキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも 2 種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

10

【 0 0 4 0 】

なお、n が 0 の場合、一般式 (b 1) で表される化合物は、シス型、トランス型の何れかとして得ることができ、これらを任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

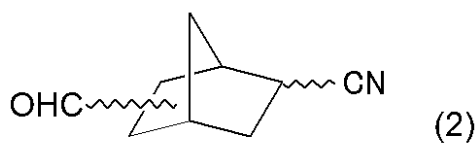
一般式 (b 1) 中、n は、一般式 (a 1) と同義である。

本実施形態においては、一般式 (b 1) で表される化合物が好ましく得られ、当該化合物としては、下記化学式 (2) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

20

【化 6】



【 0 0 4 2 】

なお、化学式 (2) で表されるアルデヒド化合物は、「ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンの 2 位がシアノ基で置換され、5 位がアルデヒド基で置換された化合物 (以下、 2 , 5 体) 」、または「 2 位がシアノ基で置換され、6 位がアルデヒド基で置換された化合物 (以下、 2 , 6 体) 」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、 2 , 5 体および 2 , 6 体は、各々、置換基の立体配置により、エンド - エンド体、エンド - エキソ体、エキソ - エキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも 2 種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

30

ヒドロホルミル化反応終了後、所定の精製工程を行い、目的とするアルデヒド化合物を得ることができる。

【 0 0 4 3 】

< アミン化合物の製造方法 >

本実施形態のアミン化合物の製造方法は、以下の工程を含む。

40

工程 (a) : アクリロニトリルを所定の範囲で含む化合物 (a 1) を用い、第 8 ~ 10 族金属を含む金属化合物とリン化合物の存在下で、前記化合物 (a 1) を水素および一酸化炭素と反応させる。

工程 (b) : 工程 (a) で得られたアルデヒド化合物をアンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる。

【 0 0 4 4 】

本実施形態のアミン化合物の製造方法は、上述のアルデヒド化合物の製造方法を工程 (a) として含む。そのため、工程 (a) において、本発明における方法でアルデヒド化合物を工業的に有利な方法で製造できるために、ひいては目的化合物であるアミン化合物の生産性および収率の向上に優れることとなる。

50

なお、工程 (a) は、上記「アルデヒド化合物の製造方法」における工程と同一であるので、説明を省略する。

【 0 0 4 5 】

工程 (b) では、工程 (a) で得られた前記一般式 (b 1) で表されるアルデヒド化合物を、アンモニアと反応させてイミノ化するとともに、触媒の存在下で水素添加することにより、アミン化合物を合成する。

【 0 0 4 6 】

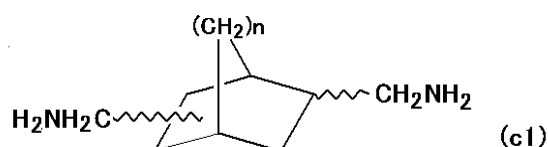
触媒としては、ニッケル、白金、パラジウム、ルテニウムなどの金属触媒等を用いることができる。アルデヒド化合物が置換基としてシアノ基を有する場合、水素還元により $\text{CH}_2 - \text{NH}_2$ 基が生成される。

【 0 0 4 7 】

このように、工程 (b) において、前記アルデヒド化合物が有するアルデヒド基がイミノ化によりアミノ基となり、シアノ基も水素還元によりアミノ基となるため、2つのアミノ基を有する下記一般式 (c 1) で表されるアミン化合物が合成される。

【 0 0 4 8 】

【 化 7 】



【 0 0 4 9 】

式 (c 1) 中、 n は一般式 (a 1) と同義である。

n が 1 または 2 の場合、一般式 (c 1) で表される化合物は、「2 位と 5 位が所定の基で置換された化合物 (以下、2, 5 体)」、または「2 位と 6 位が所定の基で置換された化合物 (以下、2, 6 体)」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2, 5 体および 2, 6 体は、各々、置換基の立体配置により、エンド - エンド体、エンド - エキソ体、エキソ - エキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも 2 種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

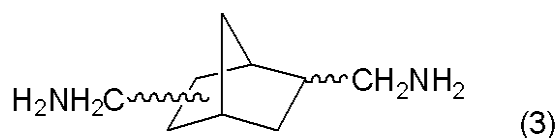
【 0 0 5 0 】

なお、 n が 0 の場合、一般式 (c 1) で表される化合物は、シス型、トランス型の何れかとして得ることができ、これらを任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

一般式 (c 1) の化合物を好ましく得られ、当該化合物としては、 n が 1 である、以下の化学式 (3) の化合物を挙げることができる。

【 0 0 5 1 】

【 化 8 】



【 0 0 5 2 】

なお、化学式 (3) で表されるアミン化合物は、「ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンの 2 位および 5 位がアミノメチル基で置換された化合物 (以下、2, 5 体)」、または「2 位および 6 位がアミノメチル基で置換された化合物 (以下、2, 6 体)」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2, 5 体および 2, 6 体は、各々、置換基の立体配置により、エンド - エンド体、エンド - エキソ体、エキソ - エキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも 2 種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

【 0 0 5 3 】

上記のイミノ化および水素添加反応は、具体的には、以下のようにして行うことができる。まず、反応容器内に、アルデヒド化合物、溶剤、触媒を仕込み、アンモニアガスを吹き込む。そして、1 MPa程度の圧力まで水素を圧入し、100 程度まで昇温し、水素を供給しながら当該温度および圧力で、1～10時間程度反応させる。溶媒としては、例えば、炭素数1～8のアルコール、水等が好適に用いられる。

さらに、反応終了後、通常の触媒ろ過、脱溶媒、精製工程等を行い、目的とするアミン化合物を得ることができる。

【0054】

<イソシアネート化合物の製造方法>

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、以下の工程を含む。

工程(a)：アクリロニトリルを所定の範囲で含む化合物(a1)を用い、第8～10族金属を含む金属化合物とリン化合物の存在下で、前記化合物(a1)を水素および一酸化炭素と反応させる。

工程(b)：工程(a)で得られたアルデヒド化合物をアンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる。

工程(c)：工程(b)で得られたアミン化合物を、カルボニル化剤と反応させる。

【0055】

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、上述のアルデヒド化合物の製造方法を工程(a)として含む。そのため、工程(a)において、本発明における方法でアルデヒド化合物を工業的に有利な方法で製造できるために、ひいては目的化合物であるイソシアネート化合物の生産性および収率にも優れることとなる。

【0056】

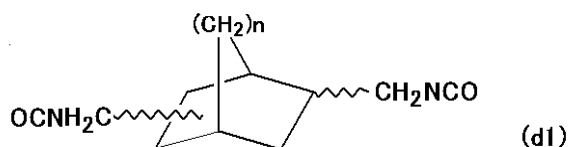
なお、工程(a)は、上記「アルデヒド化合物の製造方法」における工程と同一であり、工程(b)は、上記「アミン化合物の製造方法」における工程と同一であるので、説明を省略する。

【0057】

工程(c)では、工程(b)で得られた一般式(c1)で表されるアミン化合物を、所定の条件でカルボニル化剤と反応させることにより、下記一般式(d1)で表されるイソシアネート化合物が合成される。カルボニル化剤としてはホスゲン、尿素誘導体、カーボネート誘導体、一酸化炭素等を用いることができる。

【0058】

【化9】



【0059】

式(d1)中、nは一般式(a1)と同義である。

nが1または2の場合、一般式(d1)で表される化合物は、「2位と5位が所定の基で置換された化合物(以下、2,5体)」、または「2位と6位が所定の基で置換された化合物(以下、2,6体)」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2,5体および2,6体は、各々、置換基の立体配置により、エンド-エンド体、エンド-エキソ体、エキソ-エキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも2種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

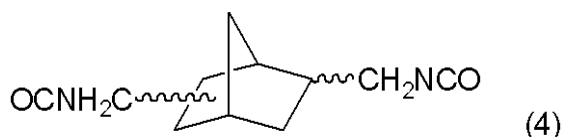
【0060】

なお、nが0の場合、一般式(d1)で表される化合物は、シス型、トランス型の何れかとして得ることができ、これらを任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

一般式(d1)の化合物を好ましく得られ、当該化合物としては、nが1である、以下の化学式(4)の化合物を挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

【 化 1 0 】



【 0 0 6 2 】

なお、化学式(4)で表されるイソシアネート化合物は、「ビスクロ[2.2.1]ヘプタンの2位および5位がイソシアナトメチル基で置換された化合物(以下、2,5体)」、または「2位および6位がイソシアナトメチル基で置換された化合物(以下、2,6体)」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2,5体および2,6体は、各々、置換基の立体配置により、エンド-エンド体、エンド-エキソ体、エキソ-エキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも2種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

10

【 0 0 6 3 】

工程(c)は、カルボニル化剤としてホスゲンを用いる場合、具体的には、まず、反応容器内に、アミン化合物と溶媒を装入し、塩酸により塩酸塩化させた後にホスゲンと反応させる方法や、直接ホスゲンと反応させ、カルバモイルクロライド化合物を得た後に、熱分解させる方法等を挙げることができる。さらに、反応終了後、通常の精製工程等を行い、目的とするイソシアネート化合物を得ることができる。

20

【 0 0 6 4 】

なお、カルボニル化剤としてホスゲンを用いる場合の反応溶媒としては、特に制限はされないが、造塩反応時には塩酸の溶解度が大きく、ホスゲン化反応時にはホスゲンの溶解度が大きく、かつ塩酸溶解度が小さい、高沸点有機芳香族化合物またはエステル化合物を用いることが好ましい。高沸点有機芳香族化合物としては、1,2-ジエチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,4-ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、アミルベンゼン、ジアミルベンゼン、トリアミルベンゼン、ドデシルベンゼン、p-シメン、クメンメチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジイソアミルエーテル、n-ヘキシルエーテル、オルソジクロロベンゼン、パラクロロトルエン、ブロムベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン等を挙げることができる。また、エステル化合物としては、特に制限されないが、酢酸イソアミル、酢酸イソオクチル等の酢酸エステルが好ましい。これら例示溶媒の中で、本発明を実施するのに特に好ましい溶媒は、芳香族ハロゲン化合物である。

30

【 0 0 6 5 】

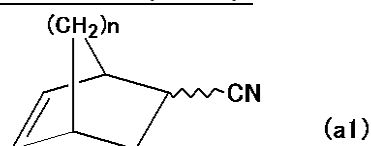
本実施形態により得られるイソシアネート化合物は、光学材料の原料、塗料として用いることができる。なお、本実施形態により得られるアミン化合物は、塗料、硬化剤の原料として用いることもできる。

以下、参考形態の例を付記する。

< 1 >

40

下記一般式(a1)



(式(a1)中、nは、0、1または2を示す。)

で表される化合物を、当該化合物1モルに対して0.01~10ppmモルの第8~10族金属を含む金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させる工程を備え、

50

前記工程において、一般式 (a 1) で表される化合物に含まれるアクリロニトリル量が、第 8 ~ 10 族金属 1 モルに対して、200 倍モル以下である、アルデヒド化合物の製造方法。

< 2 >

前記第 8 ~ 10 族金属を含む金属化合物が、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物である、< 1 > に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

< 3 >

前記第 8 ~ 10 族金属を含む金属化合物が、ロジウム化合物である、< 1 > または < 2 > に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

< 4 >

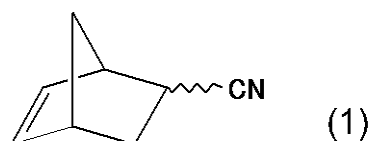
前記第 8 ~ 10 族金属は、一般式 (a 1) で表される化合物 1 モルに対して、1 ~ 5 ppm モルである、< 1 > 乃至 < 3 > のいずれか一項に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

< 5 >

前記リン化合物は、三価のリン化合物である、< 1 > 乃至 < 4 > のいずれか一項に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

< 6 >

前記一般式 (a 1) で表される化合物は、下記化学式 (1)



で表される化合物である、< 1 > 乃至 < 5 > のいずれか一項に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

< 7 >

< 1 > 乃至 < 6 > のいずれか一項に記載の製造方法により得られたアルデヒド化合物を、アンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる工程を含む、アミン化合物の製造方法。

< 8 >

< 7 > に記載の製造方法により得られたアミン化合物を、カルボニル化剤と反応させる工程を含む、イソシアネート化合物の製造方法。

【実施例】

【0066】

以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

【0067】

[参考例]

[ビシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリルの合成]

1000 ml オートクレープに、純度 95 % ジシクロペンタジエン 195 . 0 g (1 . 40 モル) と、N - ニトロソジフェニルアミン 0 . 36 g (1 . 8 ミリモル) を添加したアクリロニトリル 163 . 6 g (3 . 08 モル) を装入し、攪拌下、160 で 5 時間反応後、さらに昇温して 180 で 2 時間反応し終了した。得られたビシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリルを含む反応液は、355 . 6 g であり、分析したところビシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリルを 331 . 2 g (2 . 78 モル) 含有していた。得られたビシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル 328 . 2 g (2 . 75 モル) を含む反応液 352 . 4 g を得た。

【0068】

[実施例 1]

[2 - シアノ - 5 - ホルミルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホ

10

20

30

40

50

ルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンの合成]

内容積0.1リットルのガラス容器に、ロジウムアセチルアセトナトジカルボニル50.0mg(0.194mmol)、ビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボニトリル16.0g(0.133mol)、トリフェニルホスファイト1.2g(3.87mmol)を装入し、25で攪拌し、触媒マスター液を調整した。次に、内容積0.5リットルのSUS316L製電磁攪拌式オートクレーブに、触媒マスター液0.81g(Rh換算で0.009mmol)、参考例の方法で得られた反応液を減圧下で蒸留し、主留分として得たビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボニトリルを218.6g(1.8mol)、トリフェニルホスファイト5.656g(18.23mmol)を装入し、25で攪拌し、Rh触媒調整液225.1gを得た。このときのビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボニトリル中に含まれるアクリロニトリルを下記分析方法にて測定した結果、0.1ppm(0.0004mmol)含有していた。この量は、ロジウム1molに対し0.05倍molに相当する。

・ロジウム使用量：ビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボニトリル 1mol に対して、5ppmmol

【0069】

[アクリロニトリルの定量分析方法]

- ・GC機種：島津製作所社製 GC-2014
- ・カラム：J&W社製 DB-5 内径0.53mm 長さ60m 膜厚1.5μm
- ・温度条件：カラム60、注入口150、検出器300
- ・キャリアーガス：窒素
- ・注入量：1μL

【0070】

次いで、窒素にて充分置換した後、一酸化炭素/水素=体積比50/50の混合ガスで十分に置換した。同ガスにて、オートクレーブ内の圧力が0.6MPaGとなるまで圧入した後、攪拌下、80に昇温してヒドロホルミル化反応を開始した。反応の進行と共にオートクレーブ内の圧力が低下するため、圧力が0.6MPaGを保つように、連続的に混合ガスを供給し、かつ液温が80を保つように調整して、4.5時間反応を実施した。反応終了後、窒素にて系内の混合ガスをパージし、2-シアノ-5-(6)-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンを含む反応液を275.0g得た。その反応液を分析したところ、2-シアノ-5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シアノ-6-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンを259.4g(1.74mol)含有していた。反応収率は、96.7モル%であった。結果を表1に示す。

【0071】

還流冷却管、攪拌翼、温度計が付属した内容積2リットルの4つ口反応フラスコに、2-シアノ-5-(6)-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタン255.1g(1.71mol)、トリフェニルホスファイト4.7g(0.02mol)を含んだ反応液263.8g、水14.0gを装入、攪拌し80まで昇温し、2時間加水分解した。得られた溶液を分析したところ、2-シアノ-5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シアノ-6-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンを252.1g(1.69mol)含有しており、トリフェニルホスファイトは、検出されなかった。

加水分解溶液に20重量%の炭酸水素カリウム水溶液を6.4g(0.012mol)を、25でpH7.0になるまで滴下した。

【0072】

次いで、減圧下、蒸留を行い、2-シアノ-5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シアノ-6-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンを250.6g(1.68mol)含んだ溶液264gを得た。その溶液を、減圧下蒸留精製を行い、2-シアノ-5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シアノ-6-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンの混合物244.7g(1.64mol)を得た。¹H-NMRチャートを図1に示す。

【0073】

[実施例2]

[2, 5 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2, 6 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの合成]

内容積0.5リットルのステンレス製電磁攪拌式オートクレーブに、実施例1で得られた2 - シアノ - 5 - ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2 - シアノ - 6 - ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタン89.5g(0.6mol)、メタノール89.5g、およびマンガンを含むコバルト - アルミニウム合金を展開して得たラネーコバルト触媒(コバルト94質量%、アルミニウム3.5質量%、マンガン2.1質量%)4.5g(乾燥質量)を仕込み、アンモニアガス24.5g(1.44mol)を吹き込んだ。

10

次いで、窒素にて充分置換した後、続いて水素で置換した。そして、オートクレーブ内の圧力が、1.2MPaGとなるまで水素を圧入した後、攪拌下、100 に昇温して反応を開始した。反応の進行と共にオートクレーブ内の圧力が低下するため、圧力が1.2MPaGを保つように連続的に水素を供給し、かつ液温が100を保つように調整して、6時間水素化反応を実施した。

【0074】

室温まで冷却を行い、濾過でラネーコバルト触媒を除いた後にアンモニア、メタノールを4kPa、60 で留去し、2, 5 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2, 6 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンを含む溶液102.0gを得た。

20

得られた2, 5 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2, 6 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンを含む溶液102.0gを200mlフラスコに装入し、減圧下、蒸留を行い、精製された2, 5 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2, 6 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの混合物を79.0g得た。¹H-NMRチャートを図2に示す。同様の操作を2回繰り返し、精製された2, 5 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2, 6 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの混合物を158g得た。

【0075】

30

[実施例3]

[2, 5 - ビスイソシアナトメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2, 6 - ビスイソシアナトメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの合成]

還流冷却管、攪拌翼、温度計、ガス吹込み管、原料装入管が付属した内容積2リットルの5つ口反応フラスコにオルソジクロロベンゼン958gを装入し、原料槽に実施例2で得られた2, 5 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2, 6 - ビスアミノメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタン154.2g(1.0mol)及び、オルソジクロロベンゼン702gを仕込んだ。次に、0.1MPa下にて、反応容器を120 に昇温後、塩酸吹き込み管より塩酸ガスを43.8g/hrの速度で、原料槽より溶媒で希釈したアミンを、原料装入ポンプにて428.1g/hrの速度で、同時に装入を始め、2時間掛けて全量を装入した。更に塩酸ガスを20g/hrで装入しながら、1時間熟成を行った。反応終了後、次に、塩酸塩反応マスを160 に昇温後、ホスゲン吹き込み管より、ホスゲンを100g/hr(1.0mol/hr)で吹き込み、温度を保ちながら6時間反応した。反応終了後、窒素にて系内の未反応ホスゲン及び、塩酸ガスをパージ、脱溶媒して、2, 5 - ビスイソシアナトメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2, 6 - ビスイソシアナトメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンを含む溶液200.9gを得た。更に、減圧下蒸留を行い、純度99.0%の2, 5 - ビスイソシアナトメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2, 6 - ビスイソシアナトメチル - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの混合物175.7gを得た。¹H-NMRチャートを図3に示す。

40

50

【 0 0 7 6 】

[実施例 4]

[2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンの合成]

実施例 1 と同様に触媒マスター液を調製後、内容積 0 . 5 リットルの S U S 3 1 6 L 製電磁攪拌式オートクレーブに、触媒マスター液 0 . 8 1 m g (R h 換算で 0 . 0 0 9 m m o l)、参考例の方法で得られた反応液を減圧下で蒸留し、主留分として得たピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリルを 2 1 8 . 9 g (1 . 8 m o l)、トリフェニルホスファイト 5 . 6 5 6 g (1 8 . 2 3 m m o l) を装入し、2 5 で攪拌し、R h 触媒調整液 2 2 5 . 4 g を得た。このときのピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル中に含まれるアクリロニトリル量を上記分析により測定した結果、1 0 1 p p m (0 . 4 1 7 m m o l) 含まれていた。この量は、使用したロジウム 1 m o l に対し 4 6 倍 m o l に相当する。

・ロジウム使用量：ピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル 1 m o l に対して、ロジウムが 5 p p m m o l

【 0 0 7 7 】

次いで、窒素にて充分置換した後、一酸化炭素 / 水素 = 体積比 5 0 / 5 0 の混合ガスで十分に置換した。同ガスにて、オートクレーブ内の圧力が、0 . 6 M P a G となるまで圧入した後、攪拌下、8 0 に昇温してヒドロホルミル化反応を開始した。反応の進行と共にオートクレーブ内の圧力が低下するため、圧力が 0 . 6 M P a G を保つように、連続的に混合ガスを供給し、かつ液温が 8 0 を保つように調整して、4 . 9 時間ヒドロホルミル化反応を実施した。反応終了後、窒素にて系内の混合ガスをパージし、2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンを含む反応液を 2 7 4 . 8 g の量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を 2 6 0 . 9 g (1 . 7 5 m o l) を含有していた。反応収率は、9 7 . 2 モル % であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

[実施例 5]

[2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンの合成]

実施例 1 と同様に触媒マスター液を調製後、内容積 0 . 5 リットルの S U S 3 1 6 L 製電磁攪拌式オートクレーブに、触媒マスター液 0 . 8 1 m g (R h 換算で 0 . 0 0 9 m m o l)、参考例の方法で得られた反応液を減圧下で蒸留し、主留分として得たピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリルを 2 1 8 . 4 g (1 . 8 m o l)、トリフェニルホスファイト 5 . 6 5 6 g (1 8 . 2 3 m m o l) を装入し、2 5 で攪拌し、R h 触媒調整液 2 2 4 . 9 g を得た。このときのピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル中に含まれるアクリロニトリル量を上記分析条件にて測定した結果、2 0 1 p p m (0 . 8 2 7 m m o l) 含まれていた。この量は、使用したロジウム 1 m o l に対し 9 1 倍 m o l に相当する。

・ロジウム使用量 (条件 (1)) : ピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル 1 m o l に対して、ロジウムが 5 p p m m o l

【 0 0 7 9 】

実施例 4 と同じ反応条件で、5 . 8 時間ヒドロホルミル化反応を実施した。反応終了後、窒素にて系内の混合ガスをパージし、2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンを含む反応液を 2 7 4 . 0 g の量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を 2 6 2 . 9 g (1 . 7 6 m o l) を含有していた。反応収率は、9 7 . 8 モル % であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

[実施例 6]

[2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンの合成]

実施例 1 と同様に触媒マスター液を調製後、内容積 0 . 5 リットルの SUS 316 L 製電磁攪拌式オートクレーブに、触媒マスター液 0 . 81 mg (Rh 換算で 0 . 009 mmol)、参考例の方法で得られた反応液を減圧下で蒸留し、主留分として得たピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリルを 218 . 4 g (1 . 8 mol)、トリフェニルホスファイト 5 . 656 g (18 . 23 mmol) を装入し、25 で攪拌し、Rh 触媒調整液 224 . 9 g を得た。このときのピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル中に含まれるアクリロニトリル量を上記分析条件にて測定した結果、302 ppm (1 . 239 mmol) 含まれていた。この量は使用したロジウム 1 mol に対し 137 倍 mol に相当する。

・ロジウム使用量：ピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル 1 mol に対して、5 ppmmol

【 0081 】

実施例 4 と同じ反応条件で、5 . 6 時間ヒドロホルミル化反応を実施した。反応終了後、窒素にて系内の混合ガスをパージし、2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンを含む反応液を 274 . 0 g の量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を 261 . 2 g (1 . 75 mol) を含有していた。反応収率は、97 . 2 モル%であった。結果を表 1 に示す。

【 0082 】

[実施例 7]

[2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンの合成]

実施例 1 と同様に触媒マスター液を調製後、内容積 0 . 5 リットルの SUS 316 L 製電磁攪拌式オートクレーブに、触媒マスター液 0 . 81 mg (Rh 換算で 0 . 009 mmol)、参考例の方法で得られた反応液を減圧下で蒸留し、主留分として得たピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリルを 218 . 4 g (1 . 8 mol)、トリフェニルホスファイト 5 . 656 g (18 . 23 mmol) を装入し、25 で攪拌し、Rh 触媒調整液 225 . 0 g を得た。このときのピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル中に含まれるアクリロニトリル量を上記分析条件にて測定した結果、323 ppm (1 . 359 mmol) 含まれていた。この量は使用したロジウム 1 mol に対し 150 倍 mol に相当する。

・ロジウム使用量：ピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル 1 mol に対して、5 ppmmol

【 0083 】

実施例 4 と同じ反応条件で、6 . 7 時間ヒドロホルミル化反応を実施した。反応終了後、窒素にて系内の混合ガスをパージし、2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンを含む反応液を 276 . 0 g の量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を 258 . 3 g (1 . 73 mol) を含有していた。反応収率は、96 . 3 モル%であった。結果を表 1 に示す。

【 0084 】

[実施例 8]

[2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンの合成]

実施例 1 と同様に触媒マスター液を調製後、内容積 0 . 5 リットルの SUS 316 L 製電磁攪拌式オートクレーブに、触媒マスター液 0 . 81 mg (Rh 換算で 0 . 009 mmol)、参考例の方法で得られた反応液を減圧下で蒸留し、主留分として得たピシクロ [2 . 2 . 1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリルを 218 . 4 g (1 . 8 mol)、ト

リフェニルホスファイト 5.656 g (18.23 mmol) を装入し、25 で攪拌し、Rh 触媒調整液 224.8 g を得た。このときのピシクロ [2.2.1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル中に含まれるアクリロニトリル量を上記分析条件にて測定した結果、409 ppm (1.723 mmol) 含まれていた。この量は使用したロジウム 1 mol に対し 190 倍 mol に相当する。

・ロジウム使用量：ピシクロ [2.2.1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル 1 mol に対して、5 ppm mol

【0085】

実施例 4 と同じ反応条件で、6.8 時間ヒドロホルミル化反応を実施した。反応終了後、窒素にて系内の混合ガスをパージし、2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2.2.1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2.2.1] ヘプタンを含む反応液を 278.3 g の量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を 259.6 g (1.74 mol) を含有していた。反応収率は、96.4 モル%であった。結果を表 1 に示す。

【0086】

【比較例 1】

[2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2.2.1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2.2.1] ヘプタンの合成]

実施例 1 と同様に触媒マスター液を調製後、内容積 0.5 リットルの SUS 316 L 製電磁攪拌式オートクレーブに、触媒マスター液 0.81 mg (Rh 換算で 0.009 mmol)、参考例の方法で得られた反応液を減圧下で蒸留し、主留分として得たピシクロ [2.2.1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリルを 219.6 g (1.8 mol)、トリフェニルホスファイト 5.656 g (18.23 mmol) を装入し、25 で攪拌し、Rh 触媒調整液 226.1 g を得た。このときのピシクロ [2.2.1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル中に含まれるアクリロニトリル量を上記分析条件にて測定した結果、460 ppm (1.904 mmol) 含まれていた。この量は使用したロジウム 1 mol に対し 210 倍 mol に相当する。

・ロジウム使用量：ピシクロ [2.2.1] - 5 - ヘプテン - 2 - カルボニトリル 1 mol に対して、5 ppm mol

【0087】

実施例 4 と同じ反応条件で、5.0 時間ヒドロホルミル化反応を実施した。反応終了後、窒素にて系内の混合ガスをパージし、2 - シアノ - 5 - ホルミルピシクロ [2.2.1] ヘプタンおよび 2 - シアノ - 6 - ホルミルピシクロ [2.2.1] ヘプタンを含む反応液を 258.8 g の量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を 190.6 g (1.28 mol) を含有していた。反応収率は、71 モル%であった。結果を表 1 に示す。

【0088】

【表 1】

表 1

例	AN量 AN/Rh比 (mol/mol)	反応条件		反応時間 Hr	表中の反応時間における収率 %
		Rh量 (ppm mol)	TPP量 (mol/mol-Rh)		
実施例 1	0.05	5	2000	4.5	96.7
実施例 4	46	5	2000	4.9	97.2
実施例 5	91	5	2000	5.8	97.8
実施例 6	137	5	2000	5.6	97.2
実施例 7	150	5	2000	6.7	96.3
実施例 8	190	5	2000	6.8	96.4
比較例 1	210	5	2000	5.0	71

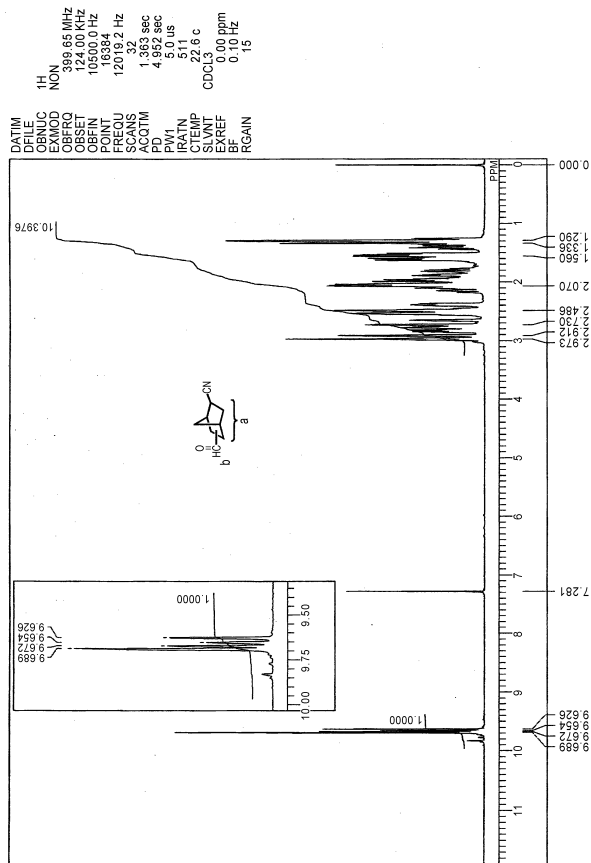
【0089】

実施例 1 および実施例 4 ~ 8 では、4 ~ 7 時間の反応時間において 90 % 以上の高い収率を達成できるのに対し、比較例 1 では 5 時間反応時において収率が 71 % であった。

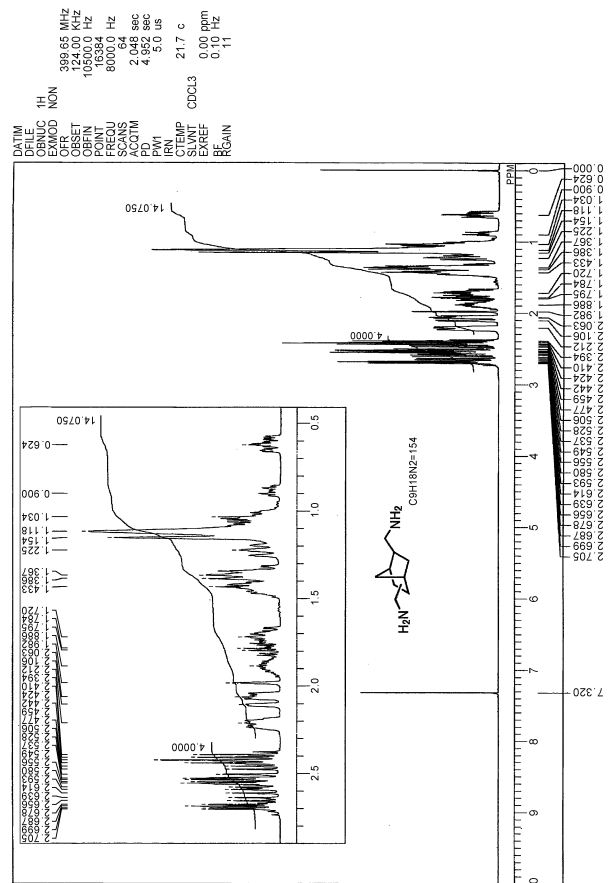
【0090】

この出願は、2012年11月9日に出願された日本出願特願2012-247510号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

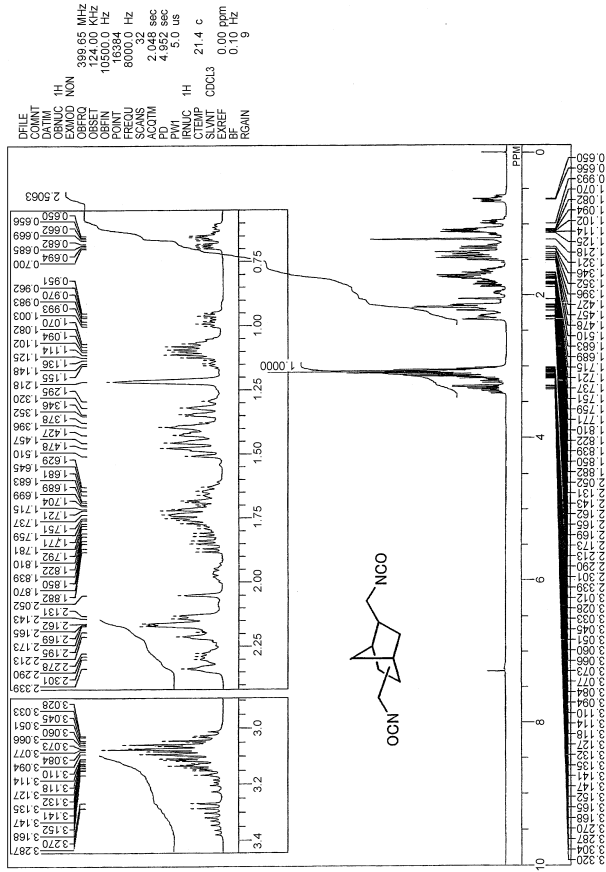
【図1】



【図2】



【 3 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 263/10	(2006.01)	C 0 7 C	263/10
C 0 7 C 265/14	(2006.01)	C 0 7 C	265/14
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00 3 0 0

審査官 天野 皓己

(56)参考文献 米国特許第03143570(US,A)
 特開2001-261660(JP,A)
 特開昭60-072844(JP,A)
 特開2002-348271(JP,A)
 特開平07-017909(JP,A)
 特開昭64-040434(JP,A)
 特開昭57-193438(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 7 C 2 5 3 / 3 0
 C 0 7 C 2 0 9 / 2 6
 C 0 7 C 2 0 9 / 4 8
 C 0 7 C 2 1 1 / 1 9
 C 0 7 C 2 5 5 / 4 7
 C 0 7 C 2 6 3 / 1 0
 C 0 7 C 2 6 5 / 1 4
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
 J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)