



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월25일
 (11) 등록번호 10-1730278
 (24) 등록일자 2017년04월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 253/30 (2006.01) *B01J 31/24* (2006.01)
C07C 209/26 (2006.01) *C07C 209/48* (2006.01)
C07C 211/19 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 253/30 (2013.01)
B01J 31/24 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7011038
- (22) 출원일자(국제) 2013년11월08일
 심사청구일자 2015년04월28일
- (85) 번역문제출일자 2015년04월28일
- (65) 공개번호 10-2015-0063495
- (43) 공개일자 2015년06월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/080317
- (87) 국제공개번호 WO 2014/073664
 국제공개일자 2014년05월15일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2012-247510 2012년11월09일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2001261660 A*
 JP60072844 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
- (72) 발명자
 토쿠나가 코이치
 일본국 후쿠오카켄 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤나이
 카키누마 나오유키
 일본국 후쿠오카켄 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤나이
 쿠마 시게토시
 일본국 후쿠오카켄 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤나이
- (74) 대리인
 특허법인원전

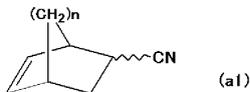
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **알데하이드 화합물의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명의 알데하이드 화합물의 제조 방법은, 하기 일반식(a1)로 표시되는 화합물을, 해당 화합물 1몰에 대하여 0.01~10ppm몰의 제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물과 인 화합물의 존재하에서, 수소 및 일산화탄소와 반응시키는 공정을 구비하고, 상기 공정에 있어서, 일반식(a1)로 표시되는 화합물에 포함되는 아크릴로나이트릴량, 제8~10족 금속 1몰에 대하여, 200배몰 이하인, 알데하이드 화합물의 제조 방법.



(52) CPC특허분류

C07C 209/26 (2013.01)

C07C 209/48 (2013.01)

C07C 211/19 (2013.01)

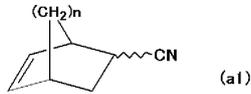
C07C 2102/42 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(a1)



(식(a1) 중, n은, 0, 1 또는 2를 나타낸다.)

로 표시되는 화합물을, 해당 화합물 1몰에 대하여 0.01~10ppm몰의 제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물과 인 화합물의 존재하에서, 수소 및 일산화탄소와 반응시키는 공정을 구비하고,

상기 공정에 있어서, 일반식(a1)로 표시되는 화합물에 포함되는 아크릴로나이트릴량이, 제8~10족 금속 1몰에 대하여, 0.05배몰 이상 200배몰 이하인, 알데하이드 화합물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물이, 로듐 화합물, 코발트 화합물, 루테튬 화합물 또는 철 화합물인, 알데하이드 화합물의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물이, 로듐 화합물인, 알데하이드 화합물의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제8~10족 금속은, 일반식(a1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여, 1~5ppm몰인, 알데하이드 화합물의 제조 방법.

청구항 5

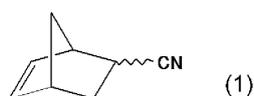
제1항에 있어서,

상기 인 화합물은, 3가의 인 화합물인, 알데하이드 화합물의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 일반식(a1)로 표시되는 화합물은, 하기 화학식(1)



로 표시되는 화합물인, 알데하이드 화합물의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 알데하이드 화합물을 제조하고, 이어서 상기 알데하이드 화합물을, 암모니아와 반응시킴과 동시에, 촉매의 존재하에서 수소와 반응시키는 공정을 포함하는, 아민

화합물의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 기재된 제조 방법에 의해 아민 화합물을 제조하고, 이어서 상기 아민 화합물을, 카보닐화제와 반응시키는 공정을 포함하는, 아이소사이아네이트 화합물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 알데하이드 화합물의 제조 방법, 이 제조 방법에 의해 얻어진 알데하이드 화합물을 사용한, 아민 화합물의 제조 방법 및 아이소사이아네이트 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 노보넨 화합물을 사용한 알데하이드 화합물의 제조 방법으로서, 예를 들면 특허문헌 1~3에 기재된 방법이 알려져 있다.

[0003] 특허문헌 1~3에는, 촉매 존재하에서, H₂/CO혼합 가스를 사용하여 사이안노노보넨을 하이드로폼일화시켜, 폼일사이안노노네인을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 1 및 2에는, 촉매로서 금속 화합물을 사용한 예가 개시되어 있다. 또한, 목적 화합물을 고선택적으로 얻을 수 있고, 반응 압력을 낮게 억제할 수 있다는 점에서, 촉매로서 로듐 착체가 바람직하게 사용되고 있다.

[0004] 특허문헌 1에는, 촉매를 사이안노노보넨에 대하여 0.1~10중량%로 할 수 있다고 기재되어 있다. 특허문헌 2에는, 촉매 농도를 0.5~10mmol/l로 하고, 트리아릴포스핀을 로듐 1몰에 대하여 3~300몰의 범위에서 사용할 수 있다고 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 4에는, 천이금속 촉매와 3가의 인 화합물의 존재하에서, H₂/CO혼합 가스를 사용하여 올레핀계 화합물을 하이드로폼일화하는 방법이 개시되어 있다. 그리고, 금속 촉매의 함량은, 촉매 조성물의 중량 또는 체적을 기준으로, 유리 금속 함량이 10~1000ppm이라고 기재되어 있다.

[0006] 특허문헌 5에는, 금속 리간드 착체 촉매에 관하여 기재되어 있고, 금속으로서 로듐, 리간드로서 유기인 리간드를 들고 있다. 이들의 사용량으로서, 유리의 금속으로서 계산했을 경우, 약 1ppm~10,000ppm의 범위의 금속 농도, 및 리간드: 금속의 몰비가 1:1~200:1이라고 기재되어 있다.

[0007] 또한, 특허문헌 6에는, 쇠상의 올레핀 화합물을 하이드로폼일화시켜, 알데하이드 화합물을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0008] 특허문헌 6의 실시예에는, 로듐 촉매 및 비스포스파이트의 존재하에서, 7-옥텐알을 하이드로폼일화시킨 예가 기재되어 있다. 7-옥텐알 1mol에 대하여 로듐은 3ppmmol 정도로 사용되고 있고, 로듐 원자/인 원자는 몰비로 1/20이라고 기재되어 있다. 한편, 특허문헌 6의 0084 단락에는, 금속 1몰에 대하여 인 원자 환산으로 2~1000몰이 바람직하고, 1000몰을 초과하는 경우는, 반응속도가 매우 작아지는 경향이 있다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허공개 소57-193438호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허공개 소60-72844호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 미국 특허 3,143,570호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특허공표 2010-538818호 공보
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5 : 일본 특허공표 2003-505438호 공보
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6 : 일본 특허공개 2008-031125호 공보

발명의 내용

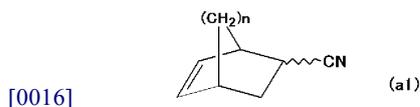
해결하려는 과제

- [0010] 최근, 기술의 발달에 따라 희소 금속의 사용량이 증가하고 있어, 희소 금속 자원의 고갈이나 가격의 상승이 문제가 되고 있다. 따라서, 소위 레어 메탈의 사용량을 저감하여, 유효 활용하는 것이 널리 요구되어 오고 있다.
- [0011] 그러나, 노보넨 화합물, 예를 들면, 사이아노노보넨의 하이드로폼일화 반응에 있어서, 촉매인 금속 화합물의 양을 저감하면, 반응속도가 저하되거나 또는 반응 자체가 진행되지 않게 되어 수율이 저하되는 등, 생산성에 문제가 발생한다는 것을 알 수 있었다. 공업적인 생산에 있어서는, 반응속도의 저하는, 다음 공정으로의 이어짐에 문제를 발생시켜, 효율적인 생산을 할 수 없게 된다.
- [0012] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 고가의 촉매인 금속의 양을 줄여서, 알데하이드를 제조할 때에, 금속의 양을 저감해도 반응속도의 저하를 억제할 수 있는 공업적으로 유리한 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

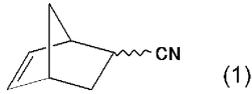
- [0013] 본원 발명자는, 상술한 과제를 해결하기 위해, 반응속도의 저하 요인을 예의(銳意) 검토하였던 바, 반응계 내에 아크릴로나이트릴이 존재하면, 반응속도가 저하된다는 것을 발견했다. 그리고, 이 아크릴로나이트릴량을 제어함으로써, 반응속도의 저하 없이 알데하이드를 제조할 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명에 도달했다.
- [0014] 본 발명은 이하에 나타낼 수 있다.
- [0015] [1] 하기 일반식(a1)

화학식 1



- [0017] (식(a1) 중, n은, 0, 1 또는 2를 나타낸다.)
- [0018] 로 표시되는 화합물을, 해당 화합물 1몰에 대하여 0.01~10ppm몰의 제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물과 인 화합물의 존재하에서, 수소 및 일산화탄소와 반응시키는 공정을 구비하고,
- [0019] 상기 공정에 있어서, 일반식(a1)로 표시되는 화합물에 포함되는 아크릴로나이트릴량이, 제8~10족 금속 1몰에 대하여, 200배몰 이하인, 알데하이드 화합물의 제조 방법.
- [0020] [2] 상기 제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물이, 로듐 화합물, 코발트 화합물, 루테튬 화합물 또는 철 화합물인, [1]에 기재된 알데하이드 화합물의 제조 방법.
- [0021] [3] 상기 제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물이, 로듐 화합물인, [1] 또는 [2]에 기재된 알데하이드 화합물의 제조 방법.
- [0022] [4] 상기 제8~10족 금속은, 일반식(a1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여, 1~5ppm몰인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 알데하이드 화합물의 제조 방법.
- [0023] [5] 상기 인 화합물은, 3가의 인 화합물인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 알데하이드 화합물의 제조 방법.
- [0024] [6] 상기 일반식(a1)로 표시되는 화합물은, 하기 화학식(1)

화학식 2



[0025]

[0026]

[0027]

[0028]

[0029]

[0030]

로 표시되는 화합물인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재의 알데하이드 화합물의 제조 방법.

[7] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 알데하이드 화합물을, 암모니아와 반응시키고 동시에, 촉매의 존재하에서 수소와 반응시키는 공정을 포함하는, 아민 화합물의 제조 방법.

[8] [7]에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 아민 화합물을, 카보닐화제와 반응시키는 공정을 포함하는, 아이소사이아네이트 화합물의 제조 방법.

또한, 본 발명에 있어서의 「인 화합물」은, 제8~10족 금속과 착체를 형성할 수 있는 인 화합물을 의미한다.

또한, 본 발명에 있어서, 물질 A 1mol에 대하여, 물질 B를 1×10^{-6} mol의 양으로 사용하는 경우, 물질 B의 양을 1ppmmol이라고 표기한다.

발명의 효과

[0031]

본 발명의 알데하이드 화합물의 제조 방법에 의하면, 촉매인 금속의 양을 저감했을 때에 일어나는 반응속도의 저하를 억제하여, 공업적으로 유리한 알데하이드 화합물의 제조가 가능하게 된다. 본 발명의 아민 화합물의 제조 방법, 및 아이소사이아네이트 화합물의 제조 방법은, 알데하이드 화합물의 제조 방법을 일 공정으로서 포함하므로, 본 발명에 의해 아이소사이아네이트 화합물, 아민 화합물의 생산성 및 수율도 뛰어나다는 효과를 부여한다.

도면의 간단한 설명

[0032]

상술한 목적, 및 그 이외의 목적, 특징 및 이점은, 이하에 설명하는 적합한 실시형태, 및 그에 수반되는 이하의 도면에 의해 더 명확하게 된다.

[도 1] 실시예 1에서 얻어진 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 차트이다.

[도 2] 실시예 2에서 얻어진 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 차트이다.

[도 3] 실시예 3에서 얻어진 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

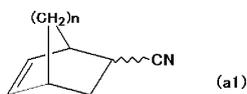
[0033]

이하, 본 실시형태의 알데하이드 화합물의 제조 방법에 관하여 설명하고, 아민 화합물의 제조 방법, 이어서 아이소사이아네이트 화합물의 제조 방법에 관하여 설명한다.

[0034]

본 실시형태의 알데하이드 화합물의 제조 방법에 사용되는, 하기 일반식(a1)로 표시되는 화합물(이하, 화합물(a1))은, 아크릴로나이트릴과, 공역이중결합을 가지는 화합물을 딜스 알더 반응으로 합성함으로써 얻을 수 있다.

화학식 3



[0035]

[0036]

식(a1) 중, n은, 0, 1 또는 2를 나타내고, 0 또는 1이 바람직하고, 1이 보다 바람직하다.

- [0037] 또한, 화합물(a1)은, 엔도체 또는 엑소체 중 어느 것이어도 되고, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물이어도 된다.
- [0038] 공격 이중결합을 가지는 화합물로서는, 뷰타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 1,3-사이클로헥사다이엔을 들 수 있다. 또한, 원료의 사이클로펜타다이엔은 상온, 상압 조건하에서는 2량체의 다이사이클로펜타다이엔으로서 존재하고 있어, 이 다이사이클로펜타다이엔은 반응 조건하에서 분해되어 사이클로펜타다이엔을 생성하기 때문에, 통상, 반응에는 다이사이클로펜타다이엔이 사용된다. 본 실시형태에 있어서는, 다이사이클로펜타다이엔을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0039] 본 공정은, 반응 온도 100~250℃, 반응 시간 0.1~10시간의 조건에서 실시할 수 있다. 화합물(a1)에 포함되는 아크릴로나이트릴은, 해당 제조 공정에 있어서의 미반응물이다. 구체적으로는, 아크릴로나이트릴의 미반응물은, 화합물(a1)을 합성한 후에 얻어지는 반응액에 포함된다.
- [0040] 본 공정에 있어서는, 후술하는 알데하이드 화합물의 합성 공정에 있어서의 아크릴로나이트릴량이, 제8~10족 금속 1몰에 대하여, 200배를 이하, 바람직하게는 140배를 이하, 보다 바람직하게는 50배를 이하가 되도록, 아크릴로나이트릴량을 조정한다. 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 0.05배를 이상인 것이 바람직하다. 하한값이 상기 값이면, 아크릴로나이트릴량을 저감하는 공정이 번잡하게 되지 않아, 생산성에 영향을 주지 않기 때문에 바람직하다. 또한, 상한값과 하한값은 적절히 조합할 수 있다.
- [0041] 구체적으로는, 화합물(a1)을 합성한 후의 반응액에 포함되는 아크릴로나이트릴량이 해당 양이 되도록, 상기 반응 조건이나 원료로서의 아크릴로나이트릴량을 조정하는 방법이나, 화합물(a1)을 합성한 후의 반응액에 포함되는 아크릴로나이트릴량을 저감하여, 아크릴로나이트릴량을 해당 양으로 조정하는 방법 등을 들 수 있다. 아크릴로나이트릴량을 저감하는 방법으로서, 감압 증류, 혹은 컬럼에 의한 정제 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0042] <알데하이드 화합물의 제조 방법>
- [0043] 그리고, 아크릴로나이트릴을 소정의 범위로 포함하는 화합물(a1)을, 화합물(a1)1몰에 대하여 0.01~10ppm몰의 「제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물」과 인 화합물의 존재하에서, 수소 및 일산화탄소와 반응시킨다. 구체적으로는, 아크릴로나이트릴량이 조정된 화합물(a1)을, 반응계 내의 아크릴로나이트릴량이 상기의 범위로 조정된 상태에서, 해당 반응을 실시할 수 있다.
- [0044] 본 실시형태에 있어서는, 화합물(a1)은, n이 1인 것이 보다 바람직하다. 해당 화합물은, 구체적으로, 하기 화학식(1)로 표시된다.

화학식 4



- [0045]
- [0046] 또한, 화학식(1)로 표시되는 화합물은, 엔도체 또는 엑소체 중 어느 것이어도 되고, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물이어도 된다.
- [0047] 본 실시형태의 반응에 사용되는 제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물은, 로듐 화합물, 코발트 화합물, 루테튬 화합물 또는 철 화합물이다.
- [0048] 로듐 화합물로서는, 예를 들면 $Rh(acac)(CO)_2$, $Rh(acac)_3$, $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, $RhCl(PPh_3)_3$, $RhBr(CO)(PPh_3)_2$, $Rh_2(CO)_8$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$ 등을 들 수 있다. 코발트 화합물로서는, 예를 들면 $HCo(CO)_3$, $HCo(CO)_4$, $Co_2(CO)_8$, $HCo_3(CO)_9$ 등을 들 수 있다. 루테튬 화합물로서는, 예를 들면 $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, $RuCl_2(PPh_3)_3$, $RuCl_3(PPh_3)_3$, $Ru_3(CO)_{12}$ 등을 들 수 있다. 또한, 철 화합물로서는, 예를 들면 $Fe(CO)_5$, $Fe(CO)_4PPh_3$, $Fe(CO)_4(PPh_3)_2$ 등을 들 수 있다. 또한, 「acac」은 아세틸아세토나토를 의미한다.
- [0049] 본 실시형태의 반응에 사용되는 로듐 화합물로서는, 1가의 로듐 금속을 포함하는 화합물이면 특별히 제한되지

않지만, 다이카보닐아세틸아세토나토로듐(Rh(acac)(CO)₂), 도데카카보닐테트라로듐(Rh₄(CO)₁₂), 헥사데카카보닐 헥사로듐(Rh₆(CO)₁₆), 옥타카보닐다이로듐(Rh₂(CO)₈) 등의 로듐카보닐 촉매; 염화로듐 등을 들 수 있다.

[0050] 본 실시형태의 반응에 사용되는 인 화합물로서는, 3가의 인 화합물이면 특별히 제한되지 않지만, 하기 식으로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



[0053] 상기 식 중, R¹, R²는 동일 또는 상이해도 되고, 각각 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1~16의 알킬기 또는 탄소수 6~16의 아릴기를 나타낸다.

[0054] 인 화합물로서, 구체적으로는, 트라이페닐포스파이트, 트라이페닐포스핀, 트라이메틸포스핀, 트라이에틸포스핀, 트라이프로필포스핀, 트라이(메틸벤젠)포스핀, 트라이(에틸벤젠)포스핀, 1,2-비스(다이페닐포스피노)에틸렌, 1,3-비스(다이페닐포스피노)프로페인, 2,2-비스(다이페닐포스피노)-1,1-바이나프틸, 트라이메톡시포스파이트, 트라이에톡시포스파이트, 트라이프로폭시포스파이트, 트라이이소프로폭시포스파이트, 트라이메틸페닐포스파이트, 트리스(2,4-다이터서리뷰틸페닐)포스파이트 등의 3가의 인 화합물을 들 수 있다.

[0055] 이들의 원료 등을 사용한 하이드로폼일화 반응에 있어서, 사용하는 제8~10족 금속의 양은, 화합물(a1) 1몰에 대하여, 0.01~10ppm몰이며, 바람직하게는, 1~10ppm몰, 보다 바람직하게는 1~5ppm몰이다. 상기 수치 범위이면, 고가의 촉매를 과도하게 사용하는 일 없이, 원활한 반응의 진행을 담보할 수 있다.

[0056] 또한, 사용하는 인 화합물의 양은, 제8~10족 금속에 대하여 100배몰 이상, 보다 바람직하게는 100배몰 이상 10000배몰 이하이다.

[0057] 또한, 상기의 수치 범위는 임의로 조합할 수 있다.

[0058] 알데하이드 화합물의 합성은, 하기와 같이 하여 실시할 수 있다.

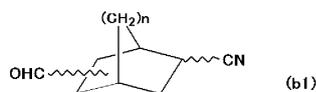
[0059] 우선, 용기 내에, 로듐 화합물과, 인 화합물과, 원료의 화합물(a1)을 삽입한다. 그 곳에, 수소 및 일산화탄소 가스를 공급하면서, 온도 30~120℃, 압력 0.1~1.0MPa, 반응 시간 1~8시간으로 실시할 수 있다. 또한, 유상(油相)만인 균일 반응계 또 수층(水層) 및 유층(油層)으로 이루어지는 2층 반응계를 적절히 선택하여 하이드로 폼일화 반응을 실시할 수 있다.

[0060] 이에 의해, 화합물(a1)을 하이드로폼일화하여, 알데하이드 화합물이 합성된다.

[0061] 또한, 하이드로폼일화 반응은, 무용제 중에서 실시할 수도 있고, 치환 또는 무치환의 방향족 화합물, 치환 또는 무치환의 지방족 탄화수소 화합물, 알코올을 사용할 수 있으며, 예를 들면 톨루엔, 벤젠, 헥세인, 옥테인, 아세 트나이트릴, 벤조나이트릴, 오쏘다이클로로벤젠, 에탄올, 펜탄올, 옥탄올 등의 용제 중에서 실시할 수도 있다. 본 실시형태에 있어서의 하이드로폼일화 반응은, 고농도에 있어서의 반응성도 뛰어나기 때문에, 무용제 중에서 하이드로폼일화 반응을 실시할 수 있다. 이에 의해, 용매를 유거(留去)하는 공정 등이 필요하지 않게 되기 때문에, 공정이 간편한 것이 되고, 또한 용적 효율도 향상되며, 생산 효율도 뛰어나다.

[0062] 본 실시형태의 제조 방법에 의해, 일반식(a1)의 화합물로부터 하기 일반식(b1)로 표시되는 알데하이드 화합물이 합성된다.

화학식 5



[0063]

[0064] n이 1 또는 2인 경우, 일반식(b1)로 표시되는 화합물은, 「2위치와 5위치가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위치와 6위치가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의 의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 의해,

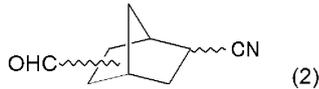
엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0065] 또한, n이 0인 경우, 일반식(b1)로 표시되는 화합물은, 시스형, 트랜스형 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0066] 일반식(b1) 중, n은, 일반식(a1)과 같은 의미이다.

[0067] 본 실시형태에 있어서는, 일반식(b1)로 표시되는 화합물을 바람직하게 얻을 수 있고, 해당 화합물로서는, 하기 화학식(2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

화학식 6



[0068]

[0069] 또한, 화학식(2)로 표시되는 알데하이드 화합물은, 「바이사이클로[2.2.1]헵테인의 2위치가 사이아노기로 치환되고, 5위치가 알데하이드기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위치가 사이아노기로 치환되어, 6위치가 알데하이드기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 의해, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0070] 하이드로폼일화 반응 종료 후, 소정의 정제 공정을 실시하여, 목적으로 하는 알데하이드 화합물을 얻을 수 있다.

[0071] <아민 화합물의 제조 방법>

[0072] 본 실시형태의 아민 화합물의 제조 방법은, 이하의 공정을 포함한다.

[0073] 공정(a): 아크릴로나이트릴을 소정의 범위로 포함하는 화합물(a1)을 사용하고, 제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물과 인 화합물의 존재하에서, 상기 화합물(a1)을 수소 및 일산화탄소와 반응시킨다.

[0074] 공정(b): 공정(a)에서 얻어진 알데하이드 화합물을 암모니아와 반응시킴과 동시에, 촉매의 존재하에서 수소와 반응시킨다.

[0075] 본 실시형태의 아민 화합물의 제조 방법은, 상술한 알데하이드 화합물의 제조 방법을 공정(a)으로서 포함한다. 그 때문에, 공정(a)에 있어서, 본 발명에 있어서의 방법으로 알데하이드 화합물을 공업적으로 유리한 방법으로 제조할 수 있기 때문에, 나아가서 목적 화합물인 아민 화합물의 생산성 및 수율의 향상이 뛰어나게 된다.

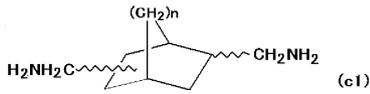
[0076] 또한, 공정(a)는, 상기 「알데하이드 화합물의 제조 방법」에 있어서의 공정과 동일하므로, 설명을 생략한다.

[0077] 공정(b)에서는, 공정(a)에서 얻어진 상기 일반식(b1)로 표시되는 알데하이드 화합물을, 암모니아와 반응시켜 이미노화합과 동시에, 촉매의 존재하에서 수소 첨가함으로써, 아민 화합물을 합성한다.

[0078] 촉매로서는, 니켈, 백금, 팔라듐, 루테튬 등의 금속 촉매 등을 사용할 수 있다. 알데하이드 화합물이 치환기로서 사이아노기를 가지는 경우, 수소 환원에 의해 $-CH_2-NH_2$ 기가 생성된다.

[0079] 이와 같이, 공정(b)에 있어서, 상기 알데하이드 화합물이 가지는 알데하이드기가 이미노화에 의해 아미노기가 되고, 사이아노기도 수소 환원에 의해 아미노기가 되기 때문에, 2개의 아미노기를 가지는 하기 일반식(c1)로 표시되는 아민 화합물이 합성된다.

화학식 7



[0080]

[0081]

[0082]

[0083]

[0084]

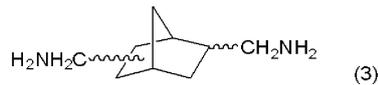
식(c1) 중, n은 일반식(a1)과 같은 의미이다.

n이 1 또는 2인 경우, 일반식(c1)로 표시되는 화합물은, 「2위치와 5위치가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위치와 6위치가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 의해, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

또한, n이 0인 경우, 일반식(c1)로 표시되는 화합물은, 시스형, 트랜스형 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

일반식(c1)의 화합물을 바람직하게 얻을 수 있고, 해당 화합물로서는, n이 1인, 이하의 화학식(3)의 화합물을 들 수 있다.

화학식 8



[0085]

[0086]

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

또한, 화학식(3)으로 표시되는 아민 화합물은, 「바이사이클로[2.2.1]헵테인의 2위치 및 5위치가 아미노메틸기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위치 및 6위치가 아미노메틸기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 의해, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

상기의 이미노화 및 수소 첨가 반응은, 구체적으로는, 이하와 같이 하여 실시할 수 있다. 우선, 반응 용기 내에, 알데하이드 화합물, 용제, 촉매를 장입하고, 암모니아 가스를 취입한다. 그리고, 1MPa 정도의 압력까지 수소를 압입(壓入)하고, 100℃ 정도까지 승온시켜, 수소를 공급하면서 해당 온도 및 압력하에서, 1~10시간 정도 반응시킨다. 용매로서는, 예를 들면, 탄소수 1~8의 알코올, 물 등이 적합하게 사용된다.

또한, 반응 종료 후, 통상의 촉매 여과, 탈용매, 정제 공정 등을 실시하여, 목적으로 하는 아민 화합물을 얻을 수 있다.

<아이소사시아네이트 화합물의 제조 방법>

본 실시형태의 아이소사시아네이트 화합물의 제조 방법은, 이하의 공정을 포함한다.

공정(a): 아크릴로나이트릴을 소정의 범위로 포함하는 화합물(a1)을 사용하고, 제8~10족 금속을 포함하는 금속 화합물과 인 화합물의 존재하에서, 상기 화합물(a1)을 수소 및 일산화탄소와 반응시킨다.

공정(b): 공정(a)에서 얻어진 알데하이드 화합물을 암모니아와 반응시키고 동시에, 촉매의 존재하에서 수소와 반응시킨다.

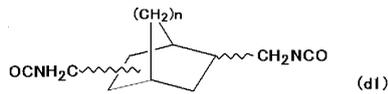
공정(c): 공정(b)에서 얻어진 아민 화합물을, 카보닐화제와 반응시킨다.

본 실시형태의 아이소사시아네이트 화합물의 제조 방법은, 상술한 알데하이드 화합물의 제조 방법을 공정(a)로서 포함한다. 그 때문에, 공정(a)에 있어서, 본 발명에 있어서의 방법으로 알데하이드 화합물을 공업적으로 유리한 방법으로 제조할 수 있기 때문에, 나아가서 목적 화합물인 아이소사시아네이트 화합물의 생산성 및 수율도

뛰어나게 된다.

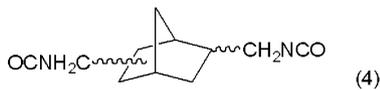
- [0095] 또한, 공정(a)는, 상기 「알데하이드 화합물의 제조 방법」에 있어서의 공정과 동일하고, 공정(b)는, 상기 「아민 화합물의 제조 방법」에 있어서의 공정과 동일하므로, 설명을 생략한다.
- [0096] 공정(c)에서는, 공정(b)에서 얻어진 일반식(c1)로 표시되는 아민 화합물을, 소정의 조건에서 카보닐화제와 반응 시킴으로써, 하기 일반식(d1)로 표시되는 아이소사이아네이트 화합물이 합성된다. 카보닐화제로서는 포스겐, 요소 유도제, 카보네이트 유도제, 일산화탄소 등을 사용할 수 있다.

화학식 9



- [0097]
- [0098] 식(d1) 중, n은 일반식(a1)과 같은 의미이다.
- [0099] n이 1 또는 2인 경우, 일반식(d1)로 표시되는 화합물은, 「2위치와 5위치가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위치와 6위치가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 의해, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.
- [0100] 또한, n이 0인 경우, 일반식(d1)로 표시되는 화합물은, 시스형, 트랜스형 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.
- [0101] 일반식(d1)의 화합물을 바람직하게 얻을 수 있고, 해당 화합물로서는, n이 1인, 이하의 화학식(4)의 화합물을 들 수 있다.

화학식 10



- [0102]
- [0103] 또한, 화학식(4)로 표시되는 아이소사이아네이트 화합물은, 「바이사이클로[2.2.1]헵테인의 2위치 및 5위치가 아이소사이아나토메틸기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위치 및 6위치가 아이소사이아나토메틸기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 의해, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.
- [0104] 공정(c)는, 카보닐화제로서 포스겐을 사용하는 경우, 구체적으로는, 우선, 반응 용기 내에, 아민 화합물과 용매를 장입(裝入)하고, 염산에 의해 염산 염화시킨 후에 포스겐과 반응시키는 방법이나, 직접 포스겐과 반응시켜, 카바모일클로라이드 화합물을 얻은 후에, 열분해시키는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 반응 종료 후, 통상의 정제 공정 등을 실시하여, 목적으로 하는 아이소사이아네이트 화합물을 얻을 수 있다.
- [0105] 또한, 카보닐화제로서 포스겐을 사용하는 경우의 반응 용매로서는, 특별히 제한은 되지 않지만, 조염(造鹽) 반응시에는 염산의 용해도가 크고, 포스겐화 반응시에는 포스겐의 용해도가 크고, 또한 염산 용해도가 작은, 고비점 유기 방향족 화합물 또는 에스터 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 고비점 유기 방향족 화합물로서는, 1,2-다이에틸벤젠, 1,3-다이에틸벤젠, 1,4-다이에틸벤젠, 아이소프로필벤젠, 1,2,4-트라이메틸벤젠, 아밀벤젠, 다이아밀벤젠, 트리아밀벤젠, 도데실 벤젠, p-시멘, 쿠멘메틸페닐에터, 에틸페닐에터, 다이아이소아밀에터, n-헥실에터, 오쏘다이클로로벤젠, 파라클로로톨루엔, 브롬벤젠, 1,2,4-트라이클로로벤젠 등을 들 수 있다. 또한, 에스터 화합물로서는, 특별히 제한되지 않지만, 아세트산아이소아밀, 아세트산아이소옥틸 등의 아세트산 에스터가 바람직하다. 이들 예시 용매 중에서, 본 발명을 실시하는데 특히 바람직한 용매는, 방향족 할로겐 화

합물이다.

- [0106] 본 실시형태에 의해 얻어지는 아이소시아네이트 화합물은, 광학 재료의 원료, 도료로서 사용할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 의해 얻어지는 아민 화합물은, 도료, 경화제의 원료로서 사용할 수도 있다.
- [0107] **실시예**
- [0108] 이하, 실시예 등에 의해 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들의 실시예 등에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] [참고예]
- [0110] [바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴의 합성]
- [0111] 1000ml 오토클래브에, 순도 95% 다이사이클로펜타다이엔 195.0g(1.40몰)과, N-니트로소다이페닐아민 0.36g(1.8 밀리몰)을 첨가한 아크릴로나이트릴 163.6g(3.08몰)을 장입하고, 교반하에, 160℃에서 5시간 반응 후, 더 승온시켜 180℃에서 2시간 반응시켜 종료했다. 얻어진 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴을 포함하는 반응액은, 355.6g이며, 분석하였던 바 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴을 331.2g(2.78몰) 함유하고 있었다. 얻어진 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 328.2g(2.75몰)을 포함하는 반응액 352.4g을 얻었다.
- [0112] [실시예 1]
- [0113] [2-시아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]
- [0114] 내용적 0.1리터의 유리 용기에, 로듐아세틸아세토나토다이카보닐 50.0mg(0.194mmol), 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 16.0g(0.133mol), 트라이페닐포스파이트 1.2g(3.87mmol)을 장입하고, 25℃에서 교반하여, 촉매 마스터액을 조정했다. 다음으로, 내용적 0.5리터의 SUS316L제 전자교반식 오토클래브에, 촉매 마스터액 0.81g(Rh환산으로 0.009mmol), 참고예의 방법으로 얻어진 반응액을 감압하에서 증류하고, 주유분(主留分)으로서 얻은 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴을 218.6g(1.8mol), 트라이페닐포스파이트 5.656g(18.23mmol)을 장입하고, 25℃에서 교반하여, Rh촉매 조정액 225.1g을 얻었다. 이 때의 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 중에 포함되는 아크릴로나이트릴을 하기 분석 방법으로 측정된 결과, 0.1ppm(0.0004mmol) 함유하고 있었다. 이 양은, 로듐 1mol에 대하여 0.05배mol에 상당한다.
- [0115] · 로듐 사용량: 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 1mol에 대하여,
- [0116] 5ppmmol
- [0117] [아크릴로나이트릴의 정량 분석 방법]
- [0118] · GC기종: 시마즈세이사쿠쇼사제 GC-2014
- [0119] · 컬럼: J&W사제 DB-5 내경 0.53 mm 길이 60m 막두께 1.5 μ m
- [0120] · 온도 조건: 컬럼 60℃, 주입구 150℃, 검출기 300℃
- [0121] · 캐리어 가스: 질소
- [0122] · 주입량: 1 μ L
- [0123] 이어서, 질소로 충분히 치환한 후, 일산화탄소/수소=체적비 50/50의 혼합 가스로 충분히 치환했다. 동일 가스로, 오토클래브 내의 압력이 0.6MPaG이 될 때까지 압입한 후, 교반하에, 80℃로 승온시켜 하이드로폼일화 반응을 개시했다. 반응의 진행과 함께 오토클래브 내의 압력이 저하되기 때문에, 압력이 0.6MPaG을 유지하도록, 연속적으로 혼합 가스를 공급하고, 또한 액체의 온도가 80℃를 유지하도록 조정하고, 4.5시간 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 질소로 계내의 혼합 가스를 퍼지(purge)하여, 2-시아노-5-, (6)-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 반응액을 275.0g 얻었다. 그 반응액을 분석하였던 바, 2-시아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인을 259.4g(1.74mol) 함유하고 있었다. 반응수율은, 96.7%이었다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0124] 환류 냉각관, 교반날개, 온도계가 부착된 내용적 2리터의 4개구 반응 플라스크에, 2-시아노-5-, (6)-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 255.1g(1.71mol), 트라이페닐포스파이트 4.7g(0.02mol)을 포함하는 반응액 263.8g, 물 14.0g을 장입, 교반하고 80℃까지 승온시켜, 2시간 가수분해했다. 얻어진 용액을 분석하였던 바, 2-시아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인을 252.1g(1.69mol) 함유 있고,

트라이페닐포스파이트는, 검출되지 않았다.

- [0125] 가수분해 용액에 20중량%의 탄산수소칼륨 수용액을 6.4g(0.012mol)을, 25℃에서 pH7.0이 될 때까지 적하하였다.
- [0126] 이어서, 감압하, 증류를 실시하여, 2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인을 250.6g(1.68mol) 포함하는 용액 264g을 얻었다. 그 용액을, 감압하 증류 정제를 실시하여, 2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인의 혼합물 244.7g(1.64mol)을 얻었다. ¹H-NMR 차트를 도 1에 나타냈다.
- [0127] [실시예 2]
- [0128] [2,5-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2,6-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]
- [0129] 내용적 0.5리터의 스테인리스제 전자교반식 오토클래브에, 실시예 1에서 얻어진 2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 89.5g(0.6mol), 메탄올 89.5 g, 및 망간을 함유한 코발트-알루미늄 합금을 전개하여 얻은 라니(Raney) 코발트 촉매(코발트 94질량%, 알루미늄 3.5질량%, 망간 2.1질량%) 4.5g(건조 질량)을 장입하고, 암모니아 가스 24.5g(1.44mol)을 투입했다.
- [0130] 이어서, 질소로 충분히 치환한 후, 계속하여 수소로 치환했다. 그리고, 오토클래브 내의 압력이, 1.2MPaG이 될 때까지 수소를 압입한 후, 교반하에, 100℃로 승온시켜 반응을 개시했다. 반응의 진행과 함께 오토클래브 내의 압력이 저하되기 때문에, 압력이 1.2MPaG을 유지하도록 연속적으로 수소를 공급하고, 또한 액체의 온도가 100℃를 유지하도록 조정하고, 6시간 수소화 반응을 실시했다.
- [0131] 실온까지 냉각을 실시하고, 여과로 라니 코발트 촉매를 제외한 후에 암모니아, 메탄올을 4kPa, 60℃에서 유거하고, 2,5-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2,6-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 용액 102.0g을 얻었다.
- [0132] 얻어진 2,5-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2,6-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 용액 102.0g을 200ml 플라스크에 장입하고, 감압하, 증류를 실시하여, 정제된 2,5-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2,6-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인의 혼합물을 79.0g 얻었다. ¹H-NMR 차트를 도 2에 나타냈다. 동일한 조작을 2회 반복하여, 정제된 2,5-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2,6-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인의 혼합물을 158g 얻었다.
- [0133] [실시예 3]
- [0134] [2,5-비스아이소사이아나토메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2,6-비스아이소사이아나토메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]
- [0135] 환류 냉각관, 교반날개, 온도계, 가스 투입관, 원료장입관이 부착된 내용적 2리터의 5개구 반응 플라스크에 오쏘다이클로로벤젠 958g을 장입하고, 원료조(原料槽)에 실시예 2에서 얻어진 2,5-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2,6-비스아미노메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인 154.2g(1.0몰) 및, 오쏘다이클로로벤젠 702g을 장입했다. 다음으로, 0.1MPa하에서, 반응 용기를 120℃로 승온 후, 염산 투입관으로부터 염산 가스를 43.8g/hr의 속도로, 원료조로부터 용매로 희석한 아민을, 원료장입 펌프로 428.1g/hr의 속도로, 동시에 장입을 시작하여, 2시간 걸쳐 전량을 장입했다. 염산 가스를 20g/hr로 더 장입하면서, 1시간 숙성을 실시했다. 반응 종료 후, 다음으로, 염산염 반응 매스를 160℃로 승온 후, 포스겐 투입관으로부터, 포스겐을 100g/hr(1.0몰/hr)로 투입하고, 온도를 유지하면서 6시간 반응했다. 반응 종료 후, 질소로 계내의 미반응 포스겐 및, 염산 가스를 퍼지, 탈용매 하여, 2,5-비스아이소사이아나토메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2,6-비스아이소사이아나토메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 용액 200.9g을 얻었다. 또한, 감압하 증류를 실시하여, 순도 99.0%의 2,5-비스아이소사이아나토메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2,6-비스아이소사이아나토메틸-바이사이클로[2.2.1]헵테인의 혼합물 175.7g을 얻었다. ¹H-NMR 차트를 도 3에 나타냈다.
- [0136] [실시예 4]
- [0137] [2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]
- [0138] 실시예 1과 동일하게 촉매 마스터액을 조제 후, 내용적 0.5리터의 SUS316L제 전자교반식 오토클래브에, 촉매 마스터액 0.81mg(Rh환산으로 0.009mmol), 참고예의 방법으로 얻어진 반응액을 감압하에서 증류하고, 주유분으로서 얻은 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴을 218.9g(1.8mol), 트라이페닐포스파이트 5.656g(18.23mmol)

1)을 장입하고, 25℃에서 교반하여, Rh촉매 조정액 225.4g을 얻었다. 이 때의 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 중에 포함되는 아크릴로나이트릴량을 상기 분석에 의해 측정된 결과, 101ppm(0.417mmol) 포함되어 있었다. 이 양은, 사용한 로듐 1mol에 대하여 46배mol에 상당한다.

[0139] · 로듐 사용량: 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 1mol에 대하여, 로듐이 5ppmmol

[0140] 이어서, 질소로 충분히 치환한 후, 일산화탄소/수소=체적비 50/50의 혼합 가스로 충분히 치환했다. 동일 가스로, 오토클래브 내의 압력이, 0.6MPaG이 될 때까지 압입한 후, 교반하여, 80℃로 승온시켜 하이드로폼일화 반응을 개시했다. 반응의 진행과 함께 오토클래브 내의 압력이 저하되기 때문에, 압력이 0.6MPaG을 유지하도록, 연속적으로 혼합 가스를 공급하고, 또한 액체의 온도가 80℃를 유지하도록 조정하여, 4.9시간 하이드로폼일화 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 질소로 계내의 혼합 가스를 퍼지하여, 2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 반응액을 274.8g의 양으로 얻었다. 그 반응액을 분석하였던 바, 해당 화합물을 260.9g(1.75mol)을 함유하고 있었다. 반응수율은, 97.2몰%이었다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0141] [실시예 5]

[0142] [2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]

[0143] 실시예 1과 동일하게 촉매 마스터액을 조제 후, 내용적 0.5리터의 SUS316L제 전자교반식 오토클래브에, 촉매 마스터액 0.81mg(Rh환산으로 0.009mmol), 참고예의 방법으로 얻어진 반응액을 감압하에서 증류하고, 주유분으로서 얻은 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴을 218.4g(1.8mol), 트라이페닐포스파이트 5.656g(18.23mmol)을 장입하고, 25℃에서 교반하여, Rh촉매 조정액 224.9g을 얻었다. 이 때의 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴중에 포함되는 아크릴로나이트릴량을 상기 분석 조건에서 측정된 결과, 201ppm(0.827mmol) 포함되어 있었다. 이 양은, 사용한 로듐 1mol에 대하여 91배mol에 상당한다.

[0144] · 로듐 사용량(조건(1)): 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 1mol에 대하여, 로듐이 5ppmmol

[0145] 실시예 4와 동일한 반응 조건에서, 5.8시간 하이드로폼일화 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 질소로 계내의 혼합 가스를 퍼지하여, 2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 반응액을 274.0g의 양으로 얻었다. 그 반응액을 분석하였던 바, 해당 화합물을 262.9g(1.76mol)을 함유하고 있었다. 반응수율은, 97.8몰%이었다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0146] [실시예 6]

[0147] [2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]

[0148] 실시예 1과 동일하게 촉매 마스터액을 조제 후, 내용적 0.5리터의 SUS316L제 전자교반식 오토클래브에, 촉매 마스터액 0.81mg(Rh환산으로 0.009mmol), 참고예의 방법으로 얻어진 반응액을 감압하에서 증류하고, 주유분으로서 얻은 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴을 218.4g(1.8mol), 트라이페닐포스파이트 5.656g(18.23mmol)을 장입하고, 25℃에서 교반하여, Rh촉매 조정액 224.9g을 얻었다. 이 때의 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴중에 포함되는 아크릴로나이트릴량을 상기 분석 조건에서 측정된 결과, 302ppm(1.239mmol) 포함되어 있었다. 이 양은 사용한 로듐 1mol에 대하여 137배mol에 상당한다.

[0149] · 로듐 사용량: 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 1mol에 대하여, 5ppmmol

[0150] 실시예 4와 동일한 반응 조건에서, 5.6시간 하이드로폼일화 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 질소로 계내의 혼합 가스를 퍼지하여, 2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 반응액을 274.0g의 양으로 얻었다. 그 반응액을 분석하였던 바, 해당 화합물을 261.2g(1.75mol)을 함유하고 있었다. 반응수율은, 97.2몰%이었다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0151] [실시예 7]

[0152] [2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]

[0153] 실시예 1과 동일하게 촉매 마스터액을 조제 후, 내용적 0.5리터의 SUS316L제 전자교반식 오토클래브에, 촉매 마스터액 0.81mg(Rh환산으로 0.009mmol), 참고예의 방법으로 얻어진 반응액을 감압하에서 증류하고, 주유분으로서 얻은 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴을 218.4g(1.8mol), 트라이페닐포스파이트 5.656g(18.23mmol)을 장입하고, 25℃에서 교반하여, Rh촉매 조정액 225.0g을 얻었다. 이 때의 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카

보나이트릴중에 포함되는 아크릴로나이트릴량을 상기 분석 조건에서 측정된 결과, 323ppm(1.359mmol) 포함되어 있었다. 이 양은 사용한 로듐 1mol에 대하여 150배mol에 상당한다.

[0154] · 로듐 사용량: 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 1mol에 대하여, 5ppmmol

[0155] 실시예 4와 동일한 반응 조건에서, 6.7시간 하이드로포일화 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 질소로 계내의 혼합 가스를 퍼지하여, 2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 반응액을 276.0g의 양으로 얻었다. 그 반응액을 분석하였던 바, 해당 화합물을 258.3g(1.73mol)을 함유하고 있었다. 반응수율은, 96.3몰%이었다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0156] [실시예 8]

[0157] [2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]

[0158] 실시예 1과 동일하게 촉매 마스터액을 조제 후, 내용적 0.5리터의 SUS316L제 전자교반식 오토클래브에, 촉매 마스터액 0.81mg(Rh환산으로 0.009mmol), 참고예의 방법으로 얻어진 반응액을 감압하에서 증류하고, 주유분으로서 얻은 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴을 218.4g(1.8mol), 트라이페닐포스파이트 5.656g(18.23mmol)을 장입하고, 25℃에서 교반하여, Rh촉매 조정액 224.8g을 얻었다. 이 때의 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴중에 포함되는 아크릴로나이트릴량을 상기 분석 조건에서 측정된 결과, 409ppm(1.723mmol) 포함되어 있었다. 이 양은 사용한 로듐 1mol에 대하여 190배mol에 상당한다.

[0159] · 로듐 사용량: 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 1mol에 대하여, 5ppmmol

[0160] 실시예 4와 동일한 반응 조건에서, 6.8시간 하이드로포일화 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 질소로 계내의 혼합 가스를 퍼지하여, 2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 반응액을 278.3g의 양으로 얻었다. 그 반응액을 분석하였던 바, 해당 화합물을 259.6g(1.74mol)을 함유하고 있었다. 반응수율은, 96.4몰%이었다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[0161] [비교예 1]

[0162] [2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]

[0163] 실시예 1과 동일하게 촉매 마스터액을 조제 후, 내용적 0.5리터의 SUS316L제 전자교반식 오토클래브에, 촉매 마스터액 0.81mg(Rh환산으로 0.009mmol), 참고예의 방법으로 얻어진 반응액을 감압하에서 증류하고, 주유분으로서 얻은 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴을 219.6g(1.8mol), 트라이페닐포스파이트 5.656g(18.23mmol)을 장입하고, 25℃에서 교반하여, Rh촉매 조정액 226.1g을 얻었다. 이 때의 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴중에 포함되는 아크릴로나이트릴량을 상기 분석 조건에서 측정된 결과, 460ppm(1.904mmol) 포함되어 있었다. 이 양은 사용한 로듐 1mol에 대하여 210배mol에 상당한다.

[0164] · 로듐 사용량: 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카보나이트릴 1mol에 대하여, 5ppmmol

[0165] 실시예 4와 동일한 반응 조건에서, 5.0시간 하이드로포일화 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 질소로 계내의 혼합 가스를 퍼지하여, 2-사이아노-5-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-사이아노-6-폼일바이사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 반응액을 258.8g의 양으로 얻었다. 그 반응액을 분석하였던 바, 해당 화합물을 190.6g(1.28mol)을 함유하고 있었다. 반응수율은, 71몰%이었다. 결과를 표 1에 나타냈다.

표 1

예	AN 양		반응조건		반응시간 Hr	표 종의 반응시간에 있어서의 수율 %
	AN/Rh 비(mol/mol)	Rh 양(ppm mol)	TPP 양(mol/mol-Rh)			
실시예1	0.05	5	2000		4.5	96.7
실시예4	46	5	2000		4.9	97.2
실시예5	91	5	2000		5.8	97.8
실시예6	137	5	2000		5.6	97.2
실시예7	150	5	2000		6.7	96.3
실시예8	190	5	2000		6.8	96.4
비교예1	210	5	2000		5.0	71

[0166]

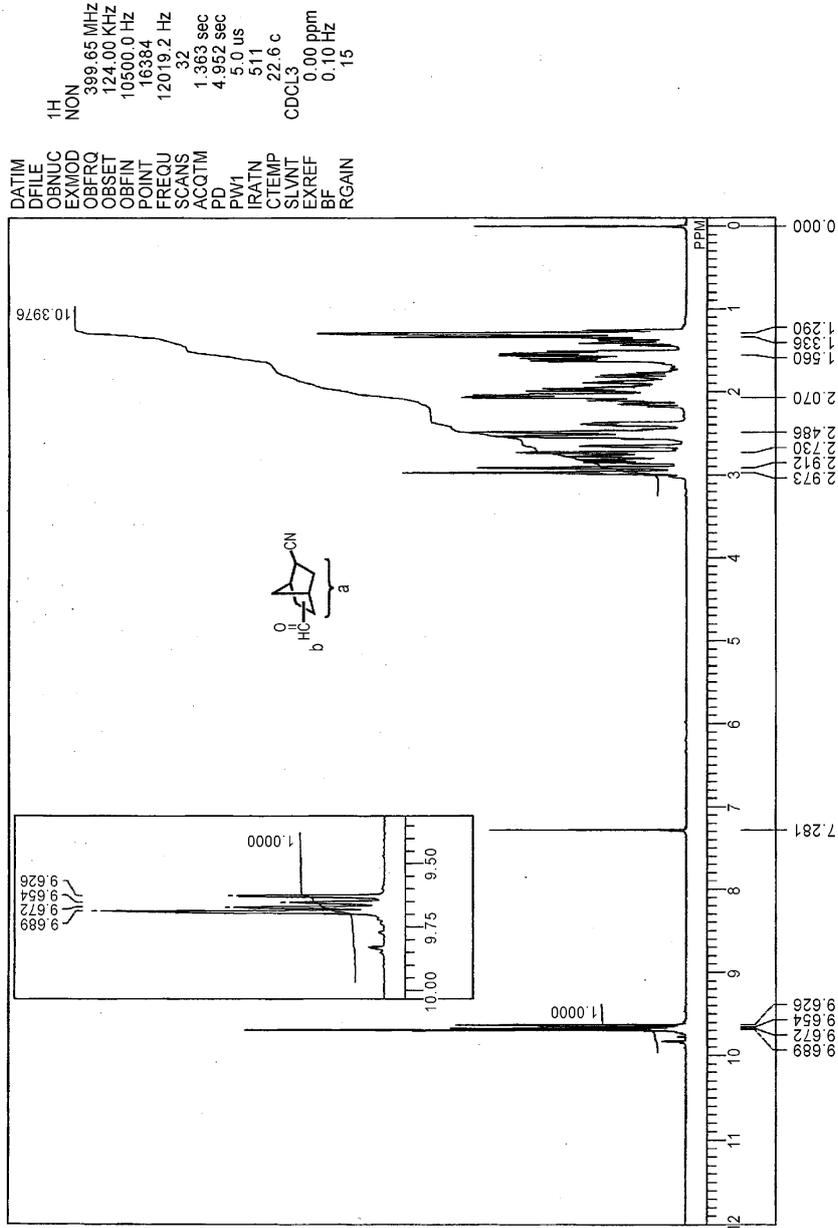
[0167] 실시예 1 및 실시예 4~8에서는, 4~7시간의 반응 시간에 있어서 90% 이상의 높은 수율을 달성할 수 있음에 대하여, 비교예 1에서는 5시간 반응시에 있어서 수율이 71%이었다.

[0168]

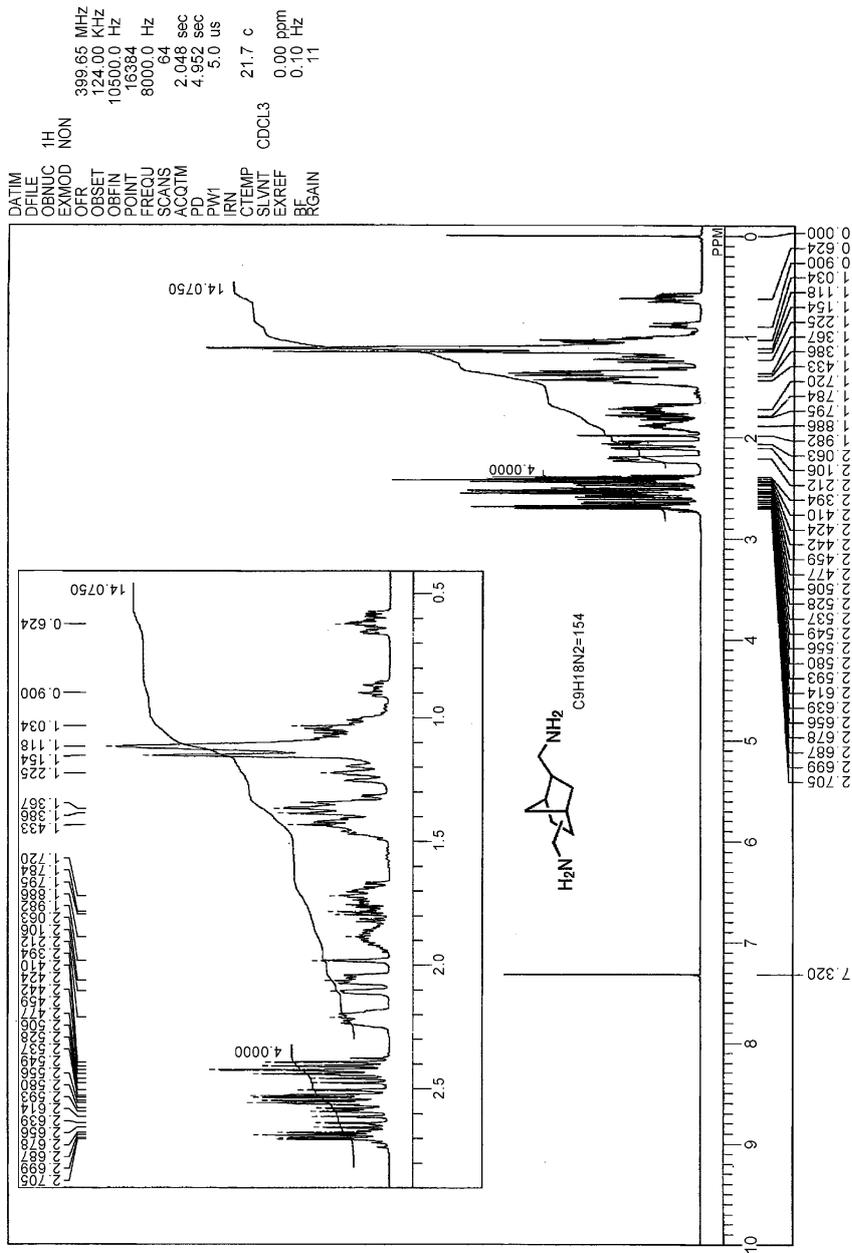
본 출원은, 2012년 11월 9일에 출원된 일본출원 특원2012-247510호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 명시된 모두를 여기에 원용한다.

도면

도면1



도면2



도면3

