

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)

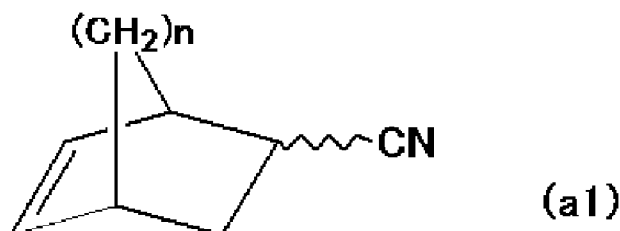


(10) 国際公開番号
WO 2014/073664 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 253/30 (2006.01) *C07C 211/19* (2006.01)
B01J 25/00 (2006.01) *C07C 255/47* (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01) *C07C 263/10* (2006.01)
C07C 209/26 (2006.01) *C07C 265/14* (2006.01)
C07C 209/48 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080317
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 8 日(08.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-247510 2012 年 11 月 9 日(09.11.2012) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 徳永 幸一(TOKUNAGA Koichi); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 柿沼 直志(KAKINUMA Naoyuki); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 隈茂教(KUMA Shigetoshi); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 五反田 T G ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALDEHYDE COMPOUND

(54) 発明の名称: アルデヒド化合物の製造方法



(57) Abstract: This method for producing an aldehyde compound comprises a step for reacting a compound represented by general formula (a1) with hydrogen and carbon monoxide in the presence of a phosphorus compound and a metal compound that contains 0.01-10 ppm by mole of a group 8-10 metal per 1 mole of the compound represented by general formula (a1). In this step, the amount of acrylonitrile contained in the compound represented by general formula (a1) is 200 moles or less per 1 mole of the group 8-10 metal.

(57) 要約: 本発明のアルデヒド化合物の製造方法は、下記一般式 (a1) で表される化合物を、当該化合物 1 モルに対して 0.01 ~ 10 ppm 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、前記工程において、一般式 (a1) 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。



WO 2014/073664 A1

明 細 書

発明の名称：アルデヒド化合物の製造方法

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] 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、 $H_2/C O$ 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ナ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とロジウム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、 $H_2/C O$ 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リン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１：１～２０

0 : 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 1 mol に対しロジウムは3 ppmol 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。

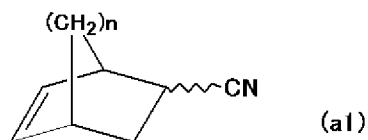
課題を解決するための手段

[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、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。

[0013] [1] 下記一般式 (a1)

[化1]



(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 0.01～10 ppm 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、

前記工程において、一般式 (a1) 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。

[0014] [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。

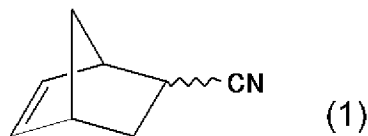
[3] 前記第 8～10 族金属を含む金属化合物が、ロジウム化合物である

、〔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（ａ１）で表される化合物１モルに対して、１～５ｐｐｍ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（ａ１）で表される化合物は、下記化学式（１）
〔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。

〔００１５〕 〔７〕 〔１〕乃至〔６〕のいずれか一つ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。

〔００１６〕 なお、本発明における「リン化合物」は、第８～１０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 １ｍｏｌに対して、物質Ｂを 1×10^{-6} ｍ
ｏｌの量で用いる場合、物質Ｂの量を１ｐｐｍｍｏｌと表記する。

発明の効果

〔００１７〕 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

[0018] 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。

[0019] [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。

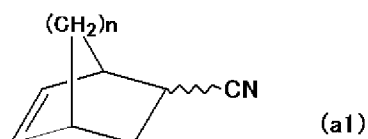
[図3]実施例3で得られた化合物の ^1H -NMRチャートである。

発明を実施するための形態

[0020] 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。

[0021] 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(a1)で表される化合物(以下、化合物(a1))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。

[0022] [化3]



[0023] 式(a1)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(a1)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。

[0024] 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 100～250℃、反応時間 0.1～10 時間の条件で行うことができる。化合物 (a1) 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 (a1) 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。

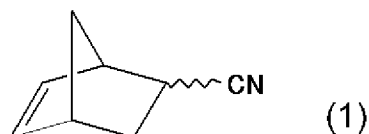
[0026] 具体的には、化合物 (a1) を合成した後の反応液に含まれるアクリロニトリル量が当該量となるように、上記反応条件や原料としてのアクリロニトリル量を調整する方法や、化合物 (a1) を合成した後の反応液に含まれるアクリロニトリル量を低減し、アクリロニトリル量を当該量に調整する方法等を挙げることができる。アクリロニトリル量を低減する方法としては、減圧蒸留、もしくはカラムによる精製などが挙げられるが、特に限定されるものではない。

[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 0.01～10 ppm 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（a 1）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。

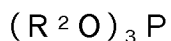
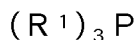
本実施形態の反応に用いられる第 8 ～ 10 族金属を含む金属化合物は、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物である。

[0031] ロジウム化合物としては、例えば $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ などが挙げられる。コバルト化合物としては、例えば $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ などが挙げられる。ルテニウム化合物としては、例えば $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などが挙げられる。また、鉄化合物としては、例えば $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ 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（ $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ）、ドデカカルボニルテトラロジウム（ $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ）、ヘキサデカカルボニルヘキサロジウム（ $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ）、オクタカルボニルジロジウム（ $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ ）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。

[0033] 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、 R^1 、 R^2 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。

[0034] 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ービス（ジフェニルホスフィノ）エチレン、1，3ービス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、2，2ービス（ジフェニルホスフィノ）ー1，1ービナフチル、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ー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。

[0035] 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。

[0036] 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

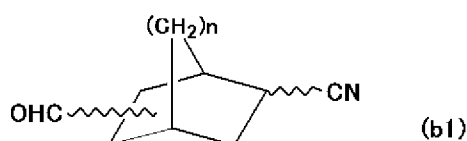
ができる。なお、油相のみの均一反応系また水層および油層からなる二層反応系を適宜選択してヒドロホルミル化反応を行うことができる。

これにより、化合物（a 1）をヒドロホルミル化し、アルデヒド化合物が合成される。

[0037] 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（a 1）の化合物から下記一般式（b 1）で表されるアルデヒド化合物が合成される。

[0038] [化5]



[0039] 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、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソー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。

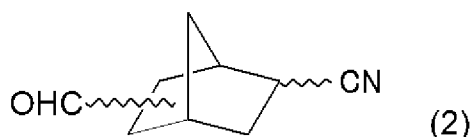
[0040] なお、 n が 0 の場合、一般式（b 1）で表される化合物は、シス型、トランス型の何れかとして得ることができ、これらを任意の割合で含む混合物と

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。

[0041] [化6]



[0042] なお、化学式 (2) で表されるアルデヒド化合物は、「ビスクロ [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、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、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。

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。

[0043] <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。

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。

[0044] 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。

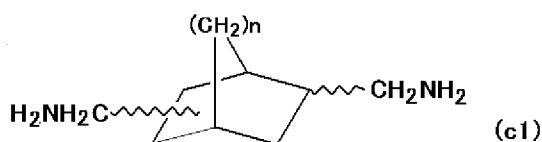
なお、工程（a）は、上記「アルデヒド化合物の製造方法」における工程と同一であるので、説明を省略する。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] [化7]



[0049] 式（c 1）中、nは一般式（a 1）と同義である。

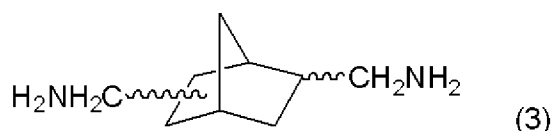
nが1または2の場合、一般式（c 1）で表される化合物は、「2位と5位が所定の基で置換された化合物（以下、2，5体）」、または「2位と6位が所定の基で置換された化合物（以下、2，6体）」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2，5体および2，6体は、各々、置換基の立体配置により、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソーエキソ体の何れかとして得ることができ、またはこ

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。

[0050] なお、 n が0の場合、一般式(c1)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(c1)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。

[0051] [化8]



[0052] なお、化学式(3)で表されるアミン化合物は、「ビシクロ[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、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソー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。

[0053] 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、1MPa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下で、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（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。

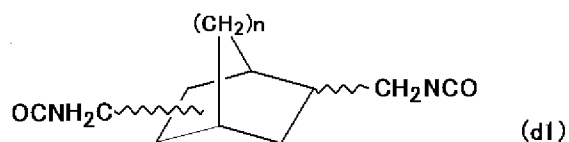
工程（c）：工程（b）で得られたアミン化合物を、カルボニル化剤と反応させる。

[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（c 1）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（d 1）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（d 1）中、nは一般式（a 1）と同義である。

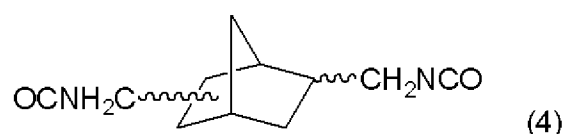
nが1または2の場合、一般式（d 1）で表される化合物は、「2位と5位が所定の基で置換された化合物（以下、2，5体）」、または「2位と6位が所定の基で置換された化合物（以下、2，6体）」の何れか、またはこ

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、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソー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。

[0061] [化10]



[0062] 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、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソー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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

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]

[ビスクロ [2, 2, 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリルの合成]

1000 ml オートクレーブに、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。得られたビスクロ [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、分析したところビスクロ [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。得られたビスクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボニトリル328.2g(2.75モル)を含む反応液352.4gを得た。

[0068] [実施例1]

[2-シアノー5-ホルミルビスクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シアノー6-ホルミルビスクロ[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)、ビスクロ[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スクロ[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。このときのビスクロ[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：ビスクロ[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 0.6 MPa G 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 0.6 MPa G 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-シアノー 5, (6)-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを含む反応液を 275.0 g 得た。その反応液を分析したところ、2-シアノー 5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2-シアノー 6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを 259.4 g (1.74 mol) 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-シアノー 5, (6)-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン 255.1 g (1.71 mol)、トリフェニルホスファイト 4.7 g (0.02 mol) を含んだ反応液 263.8 g、水 14.0 g 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-シアノー 5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2-シアノー 6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを 252.1 g (1.69 mol) 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 6.4 g (0.012 mol) を、25℃で pH 7.0 になるまで滴下した。

[0072] 次いで、減圧下、蒸留を行い、2-シアノー 5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2-シアノー 6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを 250.6 g (1.68 mol) 含んだ溶液 264 g を得た。その溶液を、減圧下蒸留精製を行い、2-シアノー 5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2-シアノー 6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1]

] ヘプタンの混合物 244.7 g (1.64 mol) を得た。¹H-NMR チャートを図 1 に示す。

[0073] [実施例 2]

[2, 5-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスアミノメチルービシクロ [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-シアノー-5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2-シアノー-6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン 89.5 g (0.6 mol)、メタノール 89.5 g、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%) 4.5 g (乾燥質量) を仕込み、アンモニアガス 24.5 g (1.44 mol) を吹き込んだ。

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、1.2 MPa G 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 1.2 MPa G 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 4 kPa、60℃で留去し、2, 5-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを含む溶液 102.0 g を得た。

得られた 2, 5-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを含む溶液 102.0 g を 200 ml フラスコに装入し、減圧下、蒸留を行い、精製された 2, 5-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの混合物を 7

9. 0 g 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-ビスアミノメチルービシクロ[2. 2. 1]ヘプタンおよび2, 6-ビスアミノメチルービシクロ[2. 2. 1]ヘプタンの混合物を158 g 得た。

[0075] [実施例3]

[2, 5-ビスイソシアナトメチルービシクロ[2. 2. 1]ヘプタンおよび2, 6-ビスイソシアナトメチルービシクロ[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958 gを装入し、原料槽に実施例2で得られた2, 5-ビスアミノメチルービシクロ[2. 2. 1]ヘプタンおよび2, 6-ビスアミノメチルービシクロ[2. 2. 1]ヘプタン154. 2 g (1. 0モル) 及び、オルソジクロロベンゼン702 gを仕込んだ。次に、0. 1 MPa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. 8 g/h r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. 1 g/h r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20 g/h r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100 g/h r (1. 0モル/h r) 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ービシクロ[2. 2. 1]ヘプタンおよび2, 6-ビスイソシアナトメチルービシクロ[2. 2. 1]ヘプタンを含む溶液200. 9 g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ービシクロ[2. 2. 1]ヘプタンおよび2, 6-ビスイソシアナトメチルービシクロ[2. 2. 1]ヘプタンの混合物175. 7 gを得た。¹H-NMRチャートを図3に示す。

[0076] [実施例4]

[2-シアノー5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シアノー6-ホルミルビシクロ[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SUSS316L製電磁攪拌式オートクレーブに、触媒マスター液0.81mg (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218.9g (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225.4g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量を上記分析により測定した結果、101ppm (0.417mmol)含まれていた。この量は、使用したロジウム1molに対し46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、ロジウムが5ppmmol

[0077] 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、4.9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-シアノー5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シアノー6-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンを含む反応液を274.8gの量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を260.9g (1.75mol)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。

[0078] [実施例5]

[2-シアノー5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シ

アノー 6-ホルミルビシクロ [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、主留分として得たビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリルを 218.4 g (1.8 mmol)、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量を上記分析条件にて測定した結果、201 ppm (0.827 mmol) 含まれていた。この量は、使用したロジウム 1 mol に対し 91 倍 mol に相当する。

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

[0079] 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-シアノー 5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2-シアノー 6-ホルミルビシクロ [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 262.9 g (1.76 mol) を含有していた。反応収率は、97.8 モル%であった。結果を表 1 に示す。

[0080] [実施例 6]

[2-シアノー 5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2-シアノー 6-ホルミルビシクロ [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、主留分として得たビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリルを 218.4 g (1.8 mmol)、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：ビシクロ [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

[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、主留分として得たビシクロ [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：ビシクロ [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

[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-シアノー5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シアノー6-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンを含む反応液を276.0gの量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を258.3g(1.73mol)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-シアノー5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シアノー6-ホルミルビシクロ[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SUSS316L製電磁攪拌式オートクレーブに、触媒マスター液0.81mg(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218.4g(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224.8g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量を上記分析条件にて測定した結果、409ppm(1.723mmol)含まれていた。この量は使用したロジウム1molに対し190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

[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-シアノー5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シアノー6-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンを含む反応液を278.3gの量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を259.6g(1.74mol)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-シアノー5-ホルミルビシクロ[2.2.1]ヘプタンおよび2-シ

アノー６－ホルミルビシクロ〔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ＳＵＳ３１６Ｌ製電磁攪拌式オートクレープに、触媒マスター液０．８１ｍｇ（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２１９．６ｇ（１．８ｍｍｏｌ）、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２２６．１ｇ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量を上記分析条件にて測定した結果、４６０ｐｐｍ（１．９０４ｍｍｏｌ）含まれていた。この量は使用したロジウム１ｍｍｏｌに対し２１０倍ｍｍｏｌ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 １ｍｍｏｌに対して、５ｐｐｍｍｍｏｌ

[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－シアノー５－ホルミルビシクロ〔２．２．１〕ヘプタンおよび２－シアノー６－ホルミルビシクロ〔２．２．１〕ヘプタンを含む反応液を２５８．８ｇの量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を１９０．６ｇ（１．２８ｍｍｏｌ）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	反応条件		反応時間 Hr	表中の反応時間における収率 %
	AN/Rh比(mol/mol)	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

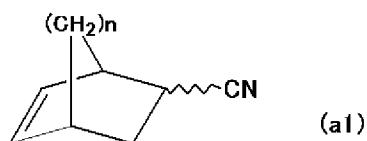
[0089] 実施例１および実施例４～８では、４～７時間の反応時間において９０％以上の高い収率を達成できるのに対し、比較例１では５時間反応時において収率が７１％であった。

[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。

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 0.01 ~ 10 ppm 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、

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。

[請求項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、請求項 1 に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

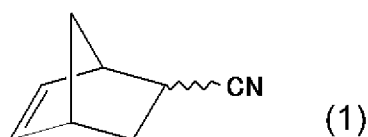
[請求項3] 前記第 8 ~ 10 族金属を含む金属化合物が、ロジウム化合物である、請求項 1 または 2 に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[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)

[化2]

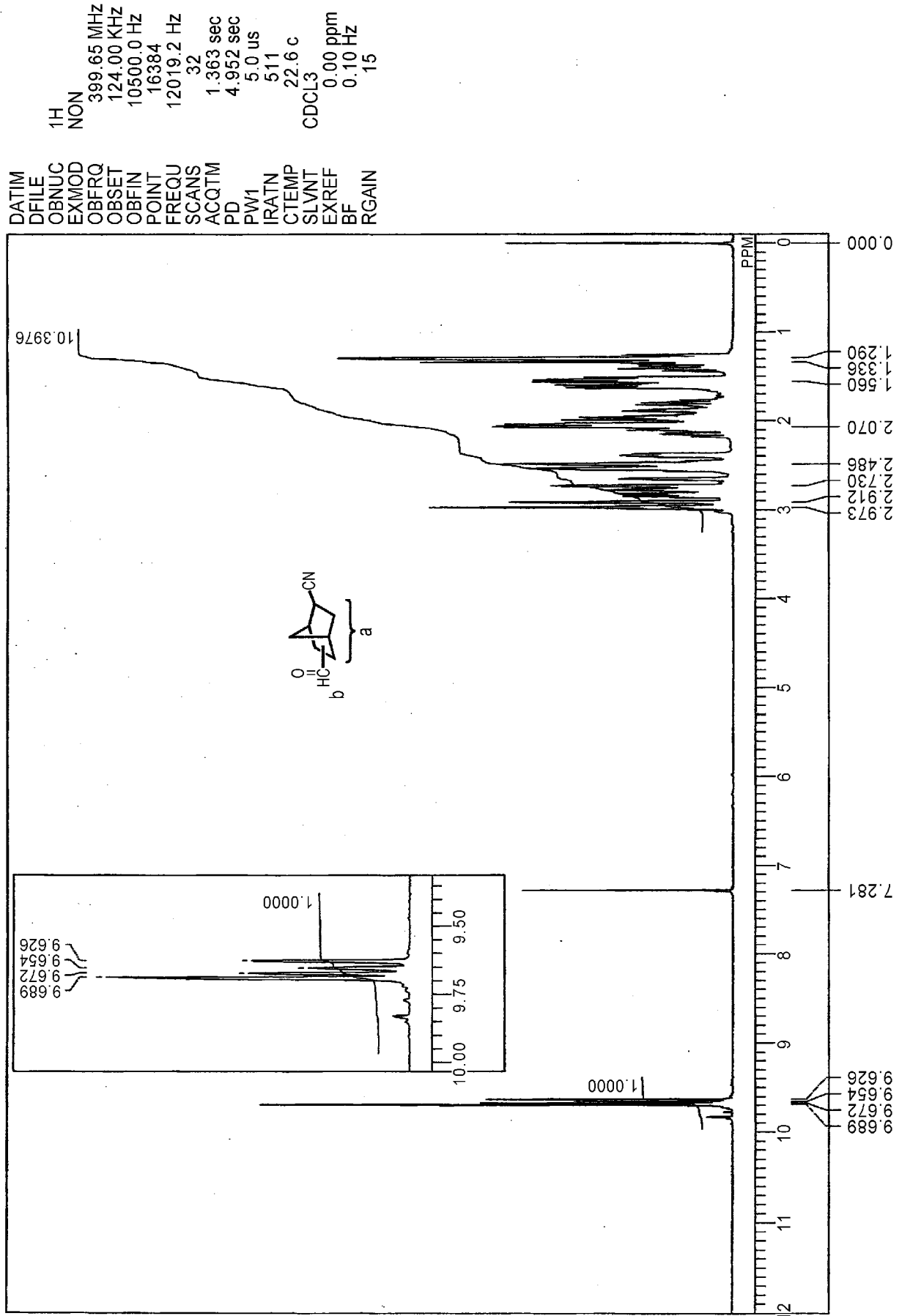


で表される化合物である、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

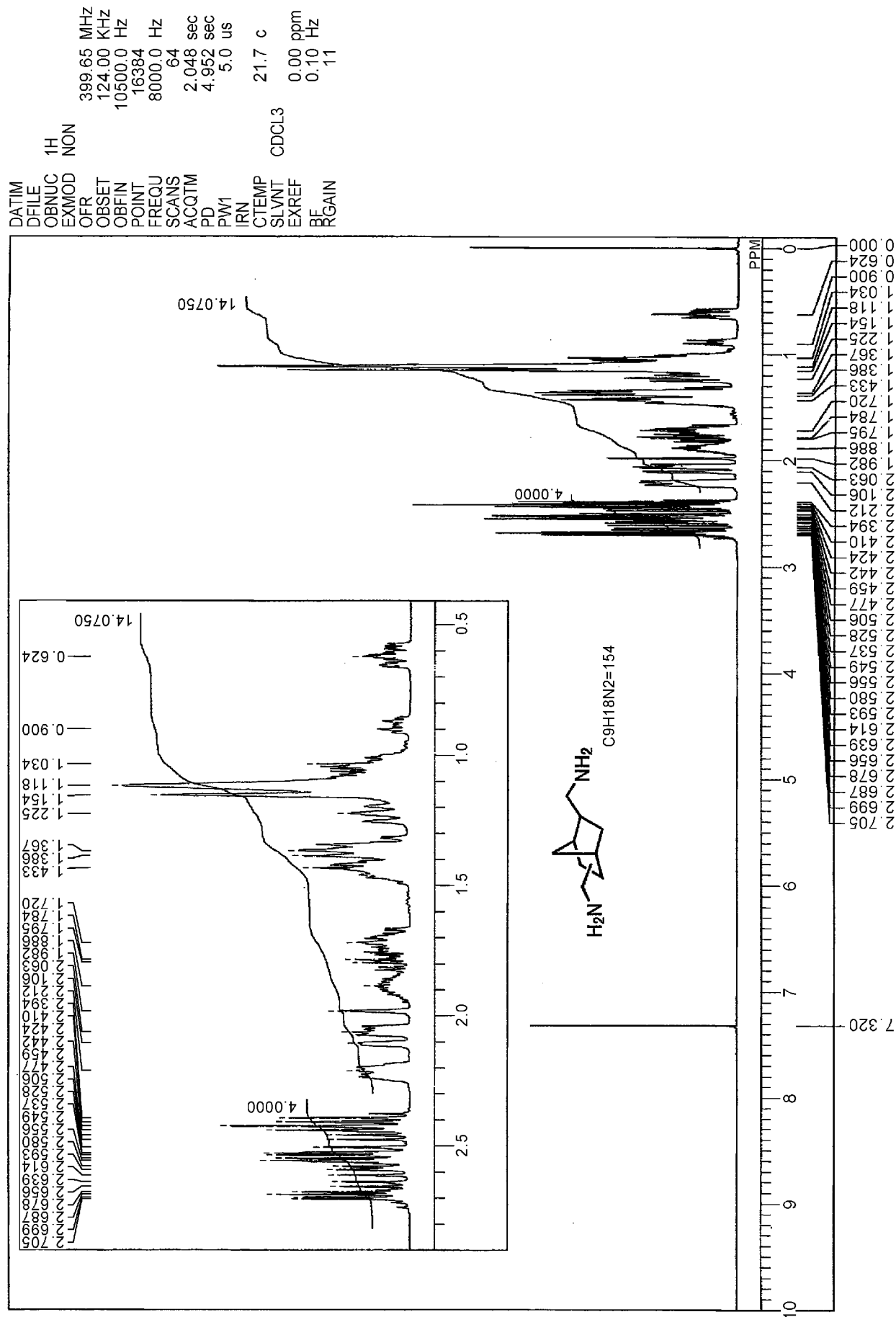
[請求項7] 請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の製造方法により得られたアルデヒド化合物を、アンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる工程を含む、アミン化合物の製造方法。

[請求項8] 請求項 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。

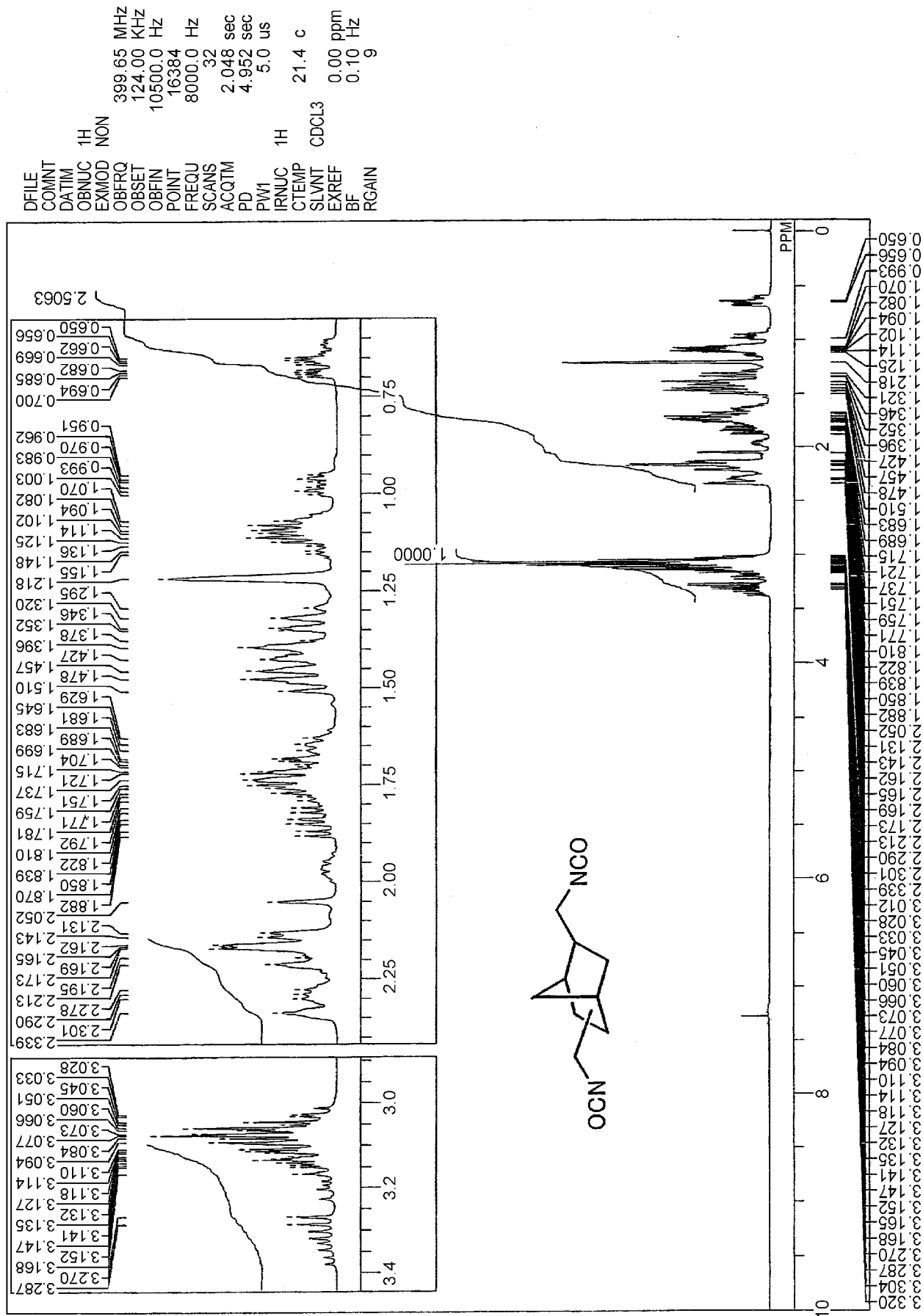
[1]



[2]



[3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C253/30(2006.01)i, B01J25/00(2006.01)i, B01J31/24(2006.01)i,
C07C209/26(2006.01)i, C07C209/48(2006.01)i, C07C211/19(2006.01)i,
C07C255/47(2006.01)i, C07C263/10(2006.01)i, C07C265/14(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C253/30, B01J25/00, B01J31/24, C07C209/26, C07C209/48, C07C211/19,
C07C255/47, C07C263/10, C07C265/14, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-72844 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 24 April 1985 (24.04.1985), claims; page 1, right column, lines 13 to 19; page 4, upper left column, line 7 to lower left column, line 10 (Family: none)	1-8
Y	JP 7-17909 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 January 1995 (20.01.1995), claims; fig. 1 (Family: none)	1-8

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 January, 2014 (22.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080317

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 64-40434 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 February 1989 (10.02.1989), page 6, lower right column, line 1 to page 7, lower right column (Family: none)	1-8
Y A	US 3143570 A (EASTMAN KODAK CO.), 04 August 1964 (04.08.1964), column 3, lines 28 to 39 (Family: none)	7, 8 1-6
Y A	JP 2001-261660 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 September 2001 (26.09.2001), paragraph [0035] (Family: none)	8 1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080317

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C07B61/00(2006.01)n

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C253/30(2006.01)i, B01J25/00(2006.01)i, B01J31/24(2006.01)i, C07C209/26(2006.01)i, C07C209/48(2006.01)i, C07C211/19(2006.01)i, C07C255/47(2006.01)i, C07C263/10(2006.01)i, C07C265/14(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C253/30, B01J25/00, B01J31/24, C07C209/26, C07C209/48, C07C211/19, C07C255/47, C07C263/10, C07C265/14, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 60-72844 A（三菱油化株式会社）1985.04.24, 特許請求の範囲、第1頁右欄第13行目～第19行目、第4頁左上欄第7行目～左下欄第10行目（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 7-17909 A（ダイセル化学工業株式会社）1995.01.20, 特許請求の範囲、【図1】（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 64-40434 A（株式会社クラレ）1989.02.10, 第6頁右下欄第1行目～第7頁右下欄（ファミリーなし）	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

上村 直子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

4 5 0 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	US 3143570 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 1964.08.04, c o l u m n 3 第 2 8 行目～第 3 9 行目 (ファミリーなし)	7, 8 1-6
Y A	JP 2001-261660 A (三井化学株式会社) 2001.09.26, 【 0 0 3 5 】 段落 (ファミリーなし)	8 1-7