

(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
2017年12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/209199 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 493/04 (2006.01) C07C 69/757 (2006.01)
C07C 67/38 (2006.01) C07C 69/76 (2006.01)
C07C 69/753 (2006.01) C07C 303/30 (2006.01)

地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).
桂良輔(KATSURA, Ryouzuke); 〒7558633 山口
県宇部市大字小串1978番地の96 宇
部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020320

(22) 国際出願日: 2017年5月31日(31.05.2017)

(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 2016-108630 2016年5月31日(31.05.2016) JP

(71) 出願人: 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 岩本圭司 (IWAMOTO, Keiji); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 弘津健二 (HIROTSU, Kenji); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 安田真治 (YASUDA, Shinji); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 深田拓人 (FUKATA, Hiroto); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番

(74) 代理人: 伊藤克博, 外 (ITO, Katsuhiko et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町2丁目13番11号 サンアイ茅場町ビル4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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALICYCLIC TETRACARBOXYLIC ACID DIANHYDRIDE

(54) 発明の名称: 脂環式テトラカルボン酸二無水物の製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing an acid dianhydride, which is characterized in that at least one of the two operations (A) and (B) described below is performed when an olefin compound is reacted with carbon monoxide. (A) After mixing a palladium compound, a copper compound and an alcohol compound in a reaction container, the resulting mixture is mixed with the olefin compound by sequentially performing the substitution operation (C-2) described below and the agitation operation (C-1) described below. (B) After mixing a palladium compound, a copper compound, an alcohol compound and an orthoester compound in a reaction container, the resulting mixture is mixed with the olefin compound by performing the substitution operation (C-2) described below. (C-1) To agitate in a carbon monoxide atmosphere. (C-2) After reducing the pressure of the reaction container, an operation of sealing a carbon monoxide gas therein is performed once or more times.

(57) 要約: 本発明は、オレフィン化合物を一酸化炭素と反応させる際、以下の2つの操作(A)及び(B)のうち少なくとも1つを行うことを特徴とする、酸二無水物の製造方法に関する。(A) 反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を混合した後、下記(C-2)の置換操作及び下記(C-1)の攪拌操作を順に行い、前記オレフィン化合物と混合させる。(B) 反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を混合した後、下記(C-2)の置換操作を行い、前記オレフィン化合物と混合させる。(C-1) 一酸化炭素の雰囲気下で攪拌する。(C-2) 反応容器を減圧した後、一酸化炭素ガスを封入するという操作を1回以上行う。

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)）
- 補正された請求の範囲（条約第19条(1)）

明 細 書

発明の名称：脂環式テトラカルボン酸二無水物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、脂環式テトラカルボン酸二無水物の製造方法、及び、その中間体であるエステル化合物の製造方法に関する。中でも、脂環式テトラカルボン酸二無水物は、ポリイミド製造用モノマーとして有用な化合物である。

背景技術

[0002] 従来、脂環式カルボニル化合物は、様々な分野で利用されており、脂環式テトラカルボン酸二無水物は、ポリイミド製造用モノマーとして有用な化合物である。中でも、(3aR, 4R, 5R, 5aR, 8aS, 9S, 10S, 10aS)−デカヒドロ−1H, 3H−4, 10:5, 9−ジメタノナフト[2, 3−c:6, 7−c′]ジフラン−1, 3, 6, 8−テトラオン(以下、DNDAとも称することもある)は、有用な化合物の1つである。DNDAを製造する方法としては、例えば、ノルボルナジエンとシクロペンタジエンとから製造した(1R, 4S, 5S, 8R)−1, 4, 4a, 5, 8, 8a−ヘキサヒドロ−1, 4:5, 8−ジメタノナフタレン(以降、BNDEと称することもある)をパラジウム触媒存在下、一酸化炭素と反応させてテトラメチル(1R, 2R, 3S, 4S, 5S, 6S, 7R, 8R)−デカヒドロ−1, 4:5, 8−ジメタノナフタレン−2, 3, 6, 7−テトラカルボキシレート(以降、DNMEと称することもある)とした後、これを酸存在下で無水化反応を行なうことによりDNDAを製造する方法が知られている(例えば、特許文献1、2、非特許文献1参照)。

[0003] 特許文献1では、DNDAを製造する方法とDNDAを使用するポリイミドについて報告している。DNDAの製造方法について、具体的には、BNDE、メタノール、パラジウム炭素、塩化銅を反応容器に入れた後、一酸化炭素と反応させ、エステル化合物であるDNMEを得、塩酸を用いてテトラカルボン酸化合物とし、さらに無水酢酸で環化反応を行なっている。

[0004] 特許文献2では、カルボン酸エステル化合物からカルボン酸無水物を製造する方法について記載されている。具体的には、エステル化合物DNMEをイオン交換樹脂やパラトルエンスルホン酸などの酸存在下、酢酸中で反応させることによりDNDAを製造している。本反応ではDNDAを固体として得るために酢酸を減圧留去し、析出物をろ過している。

[0005] 非特許文献1では、DNDAをジアミンと反応させ、可溶性と透明性を有するポリイミドを合成している。DNDAの製造方法について、シクロペンタジエンとノルボルナジエンとを加熱下、反応させ、BNDEを得、続いてBNDE、メタノール、パラジウム炭素、塩化銅を入れ、一酸化炭素と反応させ、エステル化合物DNMEを得、さらに酸（p-トルエンスルホン酸）存在下、ギ酸中でエステル交換反応を行い、無水酢酸中で脱水反応（環化反応）を行なっている。得られたDNDAは無水酢酸で晶析を行なっているが、純度の記載はない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平2-235842号公報

特許文献2：特開平5-140141号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Macromolecules 1994, 27, 1117

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1について、本願発明者が追試したところ、BNDEがメタノールに溶解しないため、反応の再現性に乏しく、非常に低収率な結果となった。また、特許文献2の製造方法について、追試したところ、無水酢酸がDNDAに残存し、ポリイミドを合成する際に用いる酸二無水物の製造方法としては不向きであることがわかった。さらに、非特許文献1と同様の晶析方法

を行なったところ、無水酢酸や酢酸がDND Aに数重量%残存した。無水酢酸はジアミンと反応するため、本晶析方法はポリイミドの合成用の酸二無水物を製造する方法としては不向きであることがわかった。

[0009] 以上の通り、上記いずれの方法においても、収率が低く、各化合物の純度等も不明であり、ポリイミドなど高分子製造用モノマーの工業的な製造方法として満足できるものではなかった。

[0010] 以上から、本発明の課題は、温和な条件下、簡便な方法によって、DND A等の脂環式テトラカルボン酸二無水物またはエステル化合物を高収率でかつ高純度で製造出来る、工業的に好適な脂環式テトラカルボン酸二無水物またはエステル化合物を製造する方法を提供することである。また、ポリイミドなど高分子製造用モノマーとして好適な脂環式テトラカルボン酸二無水物、及び、エステル化合物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は以下の事項に関する。

[0012] 1. 下記式(1)で示されるノルボルナジエンと、下記式(2)で示されるシクロペンタジエンとを反応させ、下記式(3)で示されるオレフィン化合物を得る、工程1、

次いで、パラジウム化合物及び銅化合物の存在下、前記式(3)で示されるオレフィン化合物とアルコール化合物と一酸化炭素とを反応させ、下記式(4)で示されるエステル化合物を得る、工程2、及び

次いで、前記式(4)で示されるエステル化合物を酸の存在下、有機溶媒中で反応させて、下記式(5)で示される脂環式テトラカルボン酸二無水物を得る、工程3、
を含み、

前記工程2において、以下の2つの操作(A)及び(B)のうち少なくとも1つを行うことを特徴とする、脂環式テトラカルボン酸二無水物の製造方法。

(A) 反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を

混合した後、下記（C－2）の置換操作及び下記（C－1）の攪拌操作を順に行い、前記式（3）で示されるオレフィン化合物と混合させる。

（B）反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を混合した後、下記（C－2）の置換操作を行い、前記式（3）で示されるオレフィン化合物と混合させる。

（C－1）一酸化炭素の雰囲気下で攪拌する。

（C－2）反応容器を減圧した後、一酸化炭素ガスを封入するという操作を1回以上行う。

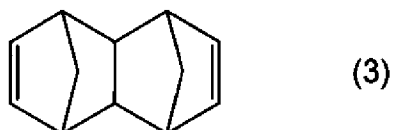
[0013] [化1]



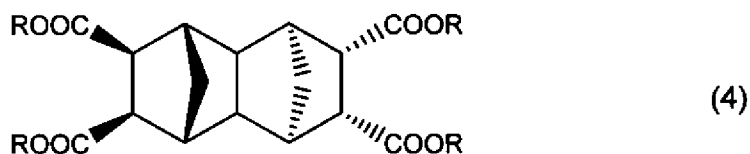
[0014] [化2]



[0015] [化3]



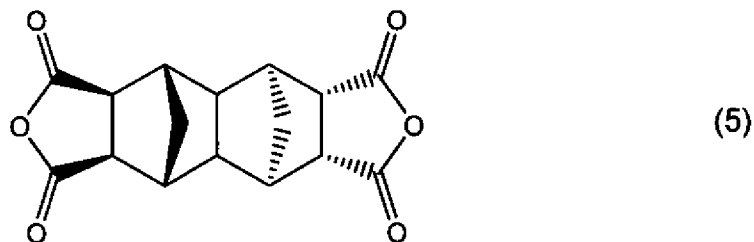
[0016] [化4]



（式中、R は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示す。）

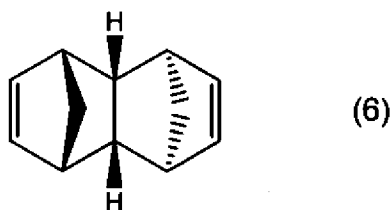
[0017]

[化5]



[0018] 2. 前記工程 2 において、使用する前記式 (3) で示されるオレフィン化合物中における下記式 (6) で示される化合物の含量が 50 – 99 重量%である、前記 1 記載の酸二無水物の製造方法。

[0019] [化6]



[0020] 3. 前記工程 2 の操作 (A) 及び (B) において、オレフィン化合物と混合させる際に、パラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を含む混合物、またはパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を含む混合物に対して前記式 (3) で示されるオレフィン化合物を滴下することを特徴とする前記 1 ~ 2 のいずれか一つに記載の酸二無水物の製造方法。

[0021] 4. パラジウム化合物及び銅化合物の存在下、下記一般式 (7) で示されるオレフィン化合物とアルコール化合物と一酸化炭素とを反応させ、下記一般式 (7-1) で示されるエステル化合物を得る工程を含み、当該工程において、以下の 2 つの操作 (A) 及び (B) のうち少なくとも 1 つを行うことを特徴とする、エステル化合物の製造方法。

(A) 反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を混合した後、下記 (C-2) の置換操作及び下記 (C-1) の攪拌操作を順に行い、前記オレフィン化合物と混合させる。

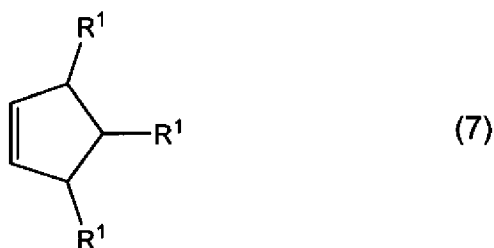
(B) 反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及び

オルトエステル化合物を混合した後、下記（C－2）の置換操作を行い、前記オレフィン化合物と混合させる。

（C－1）一酸化炭素の雰囲気下で攪拌する。

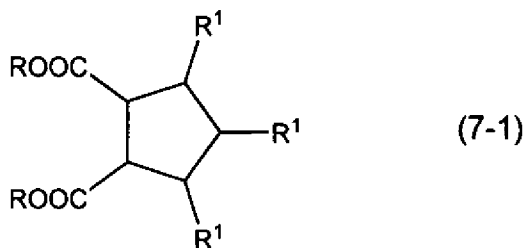
（C－2）反応容器を減圧した後、一酸化炭素ガスを封入するという操作を1回以上行う。

[0022] [化7]



（式中、 R^1 は、炭素数1～15のアルキル基、又は炭素数1～15のアルケニル基である。3つの R^1 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^1 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。アルキル基上の水素原子は、炭素数1～5のアルケニル基、 $-COOR^a$ で示されるエステル基、炭素数6～15のアリール基、 $-OR^b$ で示されるアルコキシ基、シアノ基、又は $-OSO_2R^c$ で示される基に置換していてもよく、アルキル基中の炭素原子がカルボニル基を形成していてもよい。このアリール基上の水素原子は、フェニル基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルケニル基に置換されていてもよい。また、 R^a 、 R^b 、 R^c は、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基である。）

[0023] [化8]



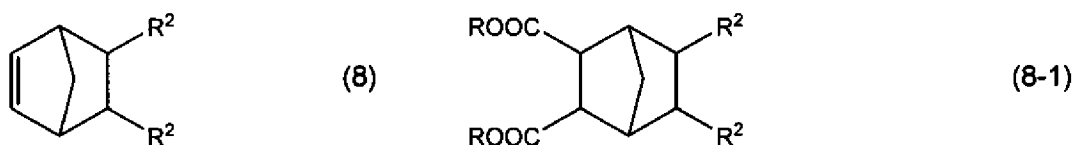
（式中、 R^1 は、前記と同義であり、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示

す。)

[0024] 5. 前記操作 (A) 及び (B) において、オレフィン化合物と混合させる際に、パラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を含む混合物、またはパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を含む混合物に対して前記オレフィン化合物を滴下することを特徴とする前記 4 に記載のエステル化合物の製造方法。

[0025] 6. 前記オレフィン化合物及びエステル化合物が、それぞれ、下記式 (8) 及び (8-1)、下記式 (9) 及び (9-1)、下記式 (10) 及び (10-1)、下記式 (11) 及び (11-1)、下記式 (11-2) 及び (11-3)、下記式 (12) 及び (12-1)、下記式 (13) 及び (13-1)、下記式 (14) 及び (14-1)、下記式 (15) 及び (15-1)、下記式 (16) 及び (16-1)、または下記式 (17) 及び (17-1) のいずれかで示される化合物である、前記 4～5 のいずれか一項に記載のエステル化合物の製造方法。

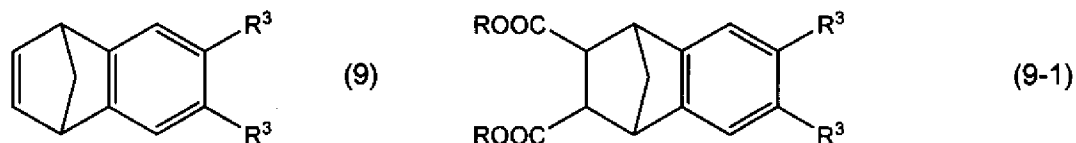
[0026] [化9]



(式中、 R^2 は、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、 $-COOR^d$ で示されるエステル基、又はシアノ基である。アルキル基上の水素原子は、 $-COOR^a$ で示されるエステル基、又は炭素数 6～10 のアリール基に置換していてもよい。2つの R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に 1つ又は複数の環を形成していてもよい。エステル基中の R^d 及び R^a は、炭素数 1～10 のアルキル基、又は炭素数 6～10 のアリール基を示す。式中、 R は、炭素数 1～10 のアルキル基を示す。)

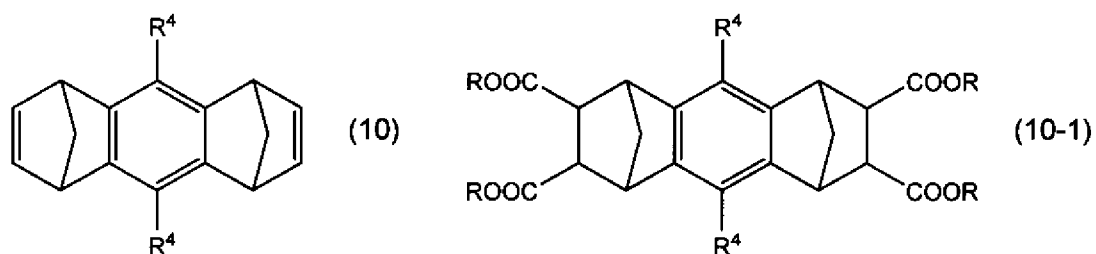
[0027]

[化10]



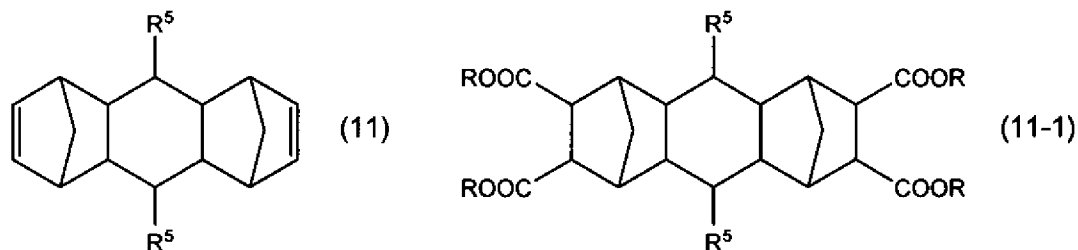
(式中、 R^3 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、シアノ基、又は $-COOR^d$ で示されるエステル基を示す。アルキル基上の水素原子は、 $-COOR^a$ で示されるエステル基、又は炭素数6～10のアリール基に置換していてもよい。2つの R^3 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。エステル基中の R^d 及び R^a は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0028] [化11]



(式中、 R^4 は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。2つの R^4 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

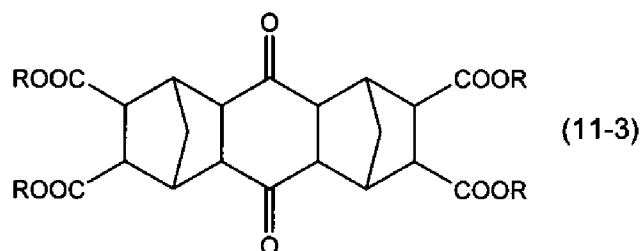
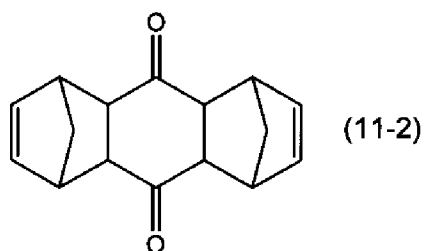
[0029] [化12]



(式中、 R^5 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、 $-OR^b$ で示され

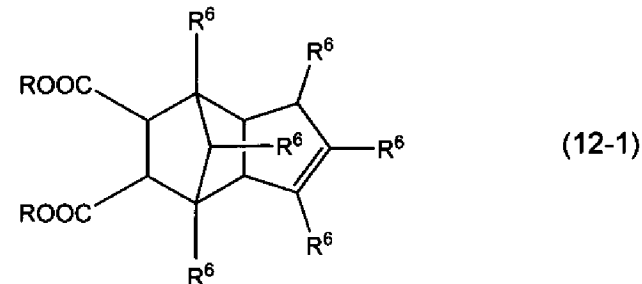
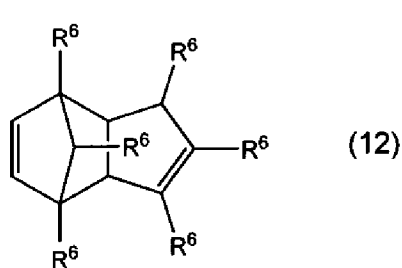
るアルコキシ基、又は $-\text{OSO}_2\text{R}^c$ で示される基である。 R^b は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基、 R^c は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。2つの R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0030] [化13]



(式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

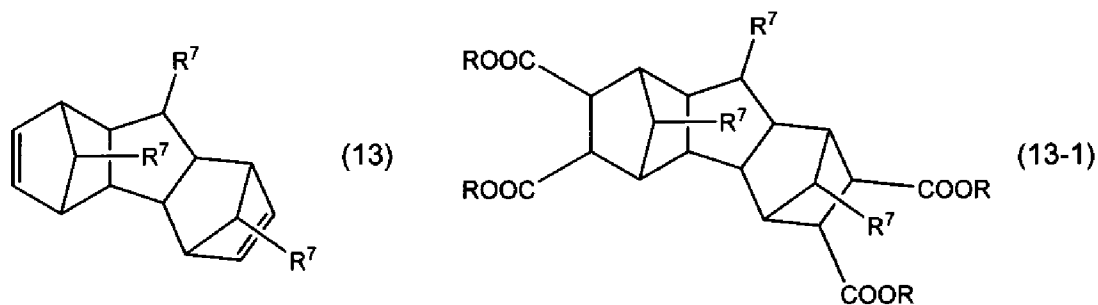
[0031] [化14]



(式中、 R^6 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。6つの R^6 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^6 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

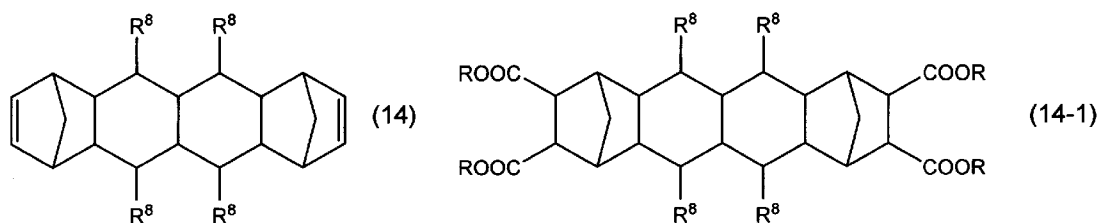
[0032]

[化15]



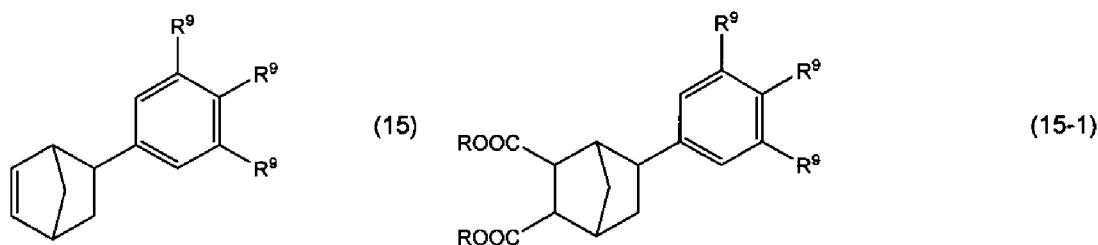
(式中、 R^7 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。3つの R^7 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^7 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0033] [化16]



(式中、 R^8 は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。4つの R^8 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^8 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

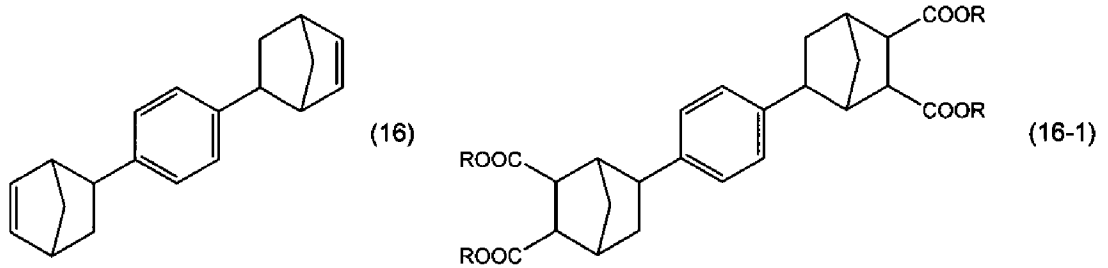
[0034] [化17]



(式中、 R^9 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。3つの R^9 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^9 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形

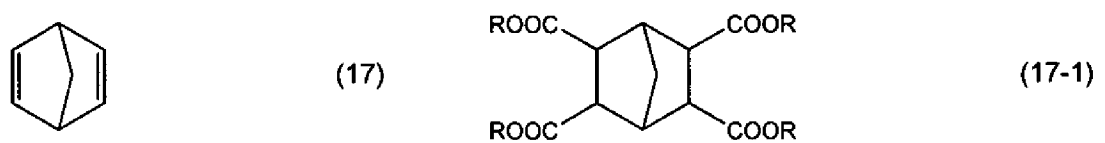
成していてもよい。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0035] [化18]



(式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

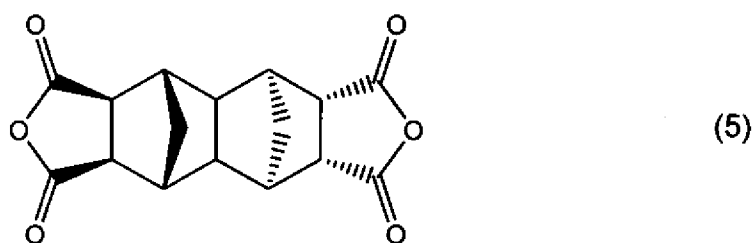
[0036] [化19]



(式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0037] 7. N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-アセトアミド、N-メチルピロリドン、及びN, N-ジメチルブチロアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種の溶媒分子を含む下記式(5)で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物。

[0038] [化20]

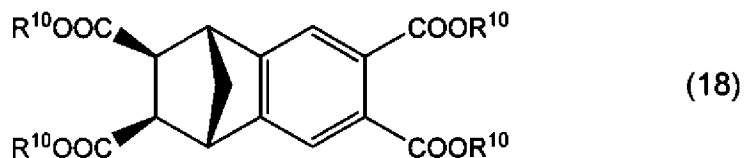


[0039] 8. 前記溶媒分子の含量が0.05～5重量%である前記7記載の酸二無水物。

[0040] 9. 下記式(18)で表されるエステル化合物。

[0041]

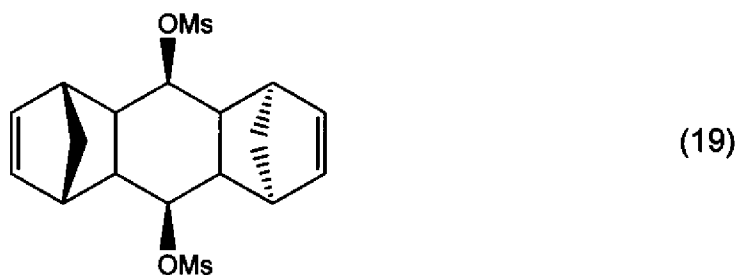
[化21]



(式中、 R^{10} は、同一であっても異なってもよく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又はイソプロピル基のいずれかを示す。)

[0042] 10. 下記式(19)で表されるオレフィン化合物。

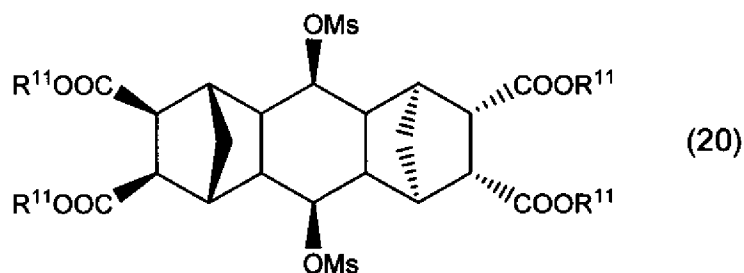
[0043] [化22]



(式中、Msは、 $-SO_2CH_3$ で示されるメシル基を示す。)

[0044] 11. 下記式(20)で表されるエステル化合物。

[0045] [化23]



(式中、Msは、 $-SO_2CH_3$ で示されるメシル基を示す。 R^{11} は、同一であっても異なってもよく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又はイソプロピル基のいずれかを示す。)

発明の効果

[0046] 本発明により、温和な条件下、簡便な方法によって、DND A等の脂環式テトラカルボン酸二無水物またはエステル化合物を高収率で製造出来る、工業的に好適な脂環式テトラカルボン酸二無水物またはエステル化合物を製造

する方法を提供することが出来る。また、ポリイミドなど高分子製造用モノマーとして好適な脂環式テトラカルボン酸二無水物、及び、エステル化合物を提供することができる。

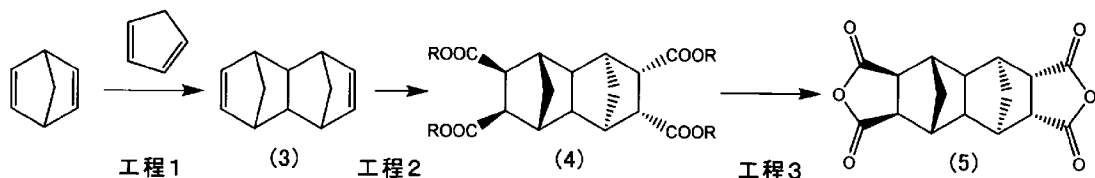
発明を実施するための形態

[0047] 以下、本発明の好適な一実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0048] <<脂環式テトラカルボン酸二無水物（DND A）の製造方法>>

好適な脂環式テトラカルボン酸二無水物として、（3 a R, 4 R, 5 R, 5 a R, 8 a S, 9 S, 10 S, 10 a S）ーデカヒドロー1 H, 3 Hー4, 10 : 5, 9ージメタノナフト [2, 3ーc : 6, 7ーc'] ジフランー1, 3, 6, 8ーテトラオン（以下、DND Aとも称することもある）が挙げられる。DND Aの製造方法は下図の通りである。

[0049] [化24]



（式中、Rは前記と同義であり、炭素数1～10のアルキル基を示す。）

[0050] 以下、各工程について詳述する。

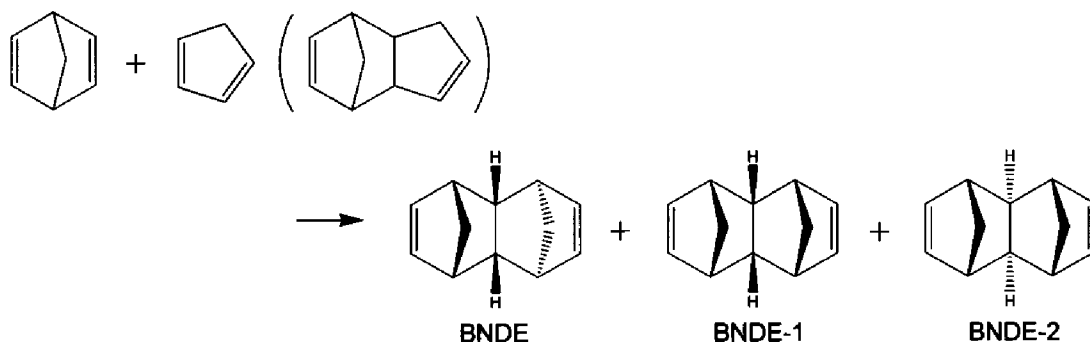
[0051] <工程1>

本発明の工程1は、ノルボルナジエンと、シクロペンタジエンを反応させ、前記式（3）で示されるオレフィン化合物を得る工程である。

[0052] 本発明のノルボルナジエンとシクロペンタジエンを反応させる工程1では、下図の通り、目的物であるDND Aと同様の立体構造を有する（1 R, 4 S, 5 S, 8 R）ー1, 4, 4 a, 5, 8, 8 aーヘキサヒドロー1, 4 : 5, 8ージメタノナフタレン（BNDE）以外に、立体異性体である（1 R, 4 S, 4 a s, 5 R, 8 S, 8 a s）ー1, 4, 4 a, 5, 8, 8 aーヘキサヒドロー1, 4 : 5, 8ージメタノナフタレン（BNDEー1）と（1 R, 4 S, 4 a r, 5 R, 8 S, 8 a r）ー1, 4, 4 a, 5, 8, 8 aー

ヘキサヒドロ－１，４：５，８－ジメタノナフタレン（BNDE－２）を含む反応混合物が得られる。その後、得られた反応混合物を蒸留することにより、目的物BNDEが取得できる。目的物であるBNDEとBNDE－１やBNDE－２は沸点が近く、精留を行なえば高純度の目的物BNDEのみを取得できるが、単蒸留ではこれら３化合物が主成分である混合物が得られる。

[0053] [化25]



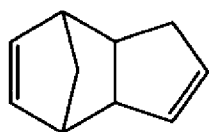
[0054] 本発明では、次の工程２において、純度の高いBNDEを用いても良いが、BNDEとBNDE－１を含む混合物を使用してもよい。後記するように、本発明の製造方法では、BNDEとBNDE－１との混合物を用いても、高純度のDNMEが製造することができる。本発明では、この混合物（すなわち、前記式（３）で示されるオレフィン化合物）として、BNDE／BNDE－１の質量割合が好ましくは５０／５０～９９／１であり、混合物中のBNDEの含量は好ましくは５０～９９重量％である。BNDE－２については、反応後の質量割合は極めて少量であり、本発明を通じて問題とならない。なお、BNDEは、前記の式（６）で示される化合物である。

[0055] 本発明の工程１において使用するシクロペンタジエンは、前記の式（２）で示される。

[0056] シクロペンタジエンはジシクロペンタジエンの単量体であり、ジシクロペンタジエンを１６０～２００℃で加熱することにより定量的にシクロペンタジエンを取得できる。本発明の工程１において使用するシクロペンタジエンは、ジシクロペンタジエンの熱分解により系中で発生させて使用することも

できる。ジシクロペンタジエンは下記式（21）で示される化合物である。

[0057] [化26]



(21)

[0058] 前記ノルボルナジエンの使用量は、シクロペンタジエン1モルに対して、好ましくは1モル以上、更に好ましくは2～10モルである。ジシクロペンタジエンを使用する場合、ジシクロペンタジエンはシクロペンタジエンの二量体であるので、ノルボルナジエンの使用量は、ジシクロペンタジエン1モルに対して好ましくは2モル以上、さらに好ましくは4～20モルである。

[0059] 本発明の工程1において、有機溶媒を使用しても使用しなくてもよい。使用される溶媒としては、反応を阻害しないものならば特に限定されず、例えば、ギ酸、脂肪族カルボン酸類（例えば、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸等）、有機スルホン酸類（例えば、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等）、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、エチレングリコール、トリエチレングリコール等）、ケトン類（例えば、アセトン、ブタノン、シクロヘキサノン等）、脂肪族炭化水素類（例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等）、アミド類（例えば、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等）、尿素類（*N*, *N*'-ジメチルイミダゾリジノン等）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-メチレンジオキシベンゼン等）、芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等）、ハロゲン化芳香族炭化水素類（例えば、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン等）、ニトロ化芳香族炭化水素類（例えば、ニトロベンゼン等）、ハロゲン化炭化水素類（例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等）、カルボン酸エ

ステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、スルホン類（例えば、スルホラン等）、フェノール類（フェノール、メチルフェノール、パラクロロフェノール等）等が挙げられる。好ましくは脂肪族炭化水素類、及び芳香族炭化水素類が使用される。なお、これらの有機溶媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0060] 有機溶媒を使用する場合、有機溶媒の使用量は、反応液の均一性や攪拌性により適宜調節するが、通常、ノルボルナジエン 1 g に対して、好ましくは 1～50 g、更に好ましくは 2～20 g である。

[0061] 本発明の工程 1 は、例えば、ノルボルナジエン及びシクロペンタジエン、又はノルボルナジエン、シクロペンタジエン及び有機溶媒を混合して、攪拌させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは 140～250℃、更に好ましくは 150～220℃である。

[0062] 本発明の工程 1 における反応の反応圧力は、特に限定されない。また、反応環境も特に限定されないが、本発明の工程 1 における反応は、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム）気流下、又は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

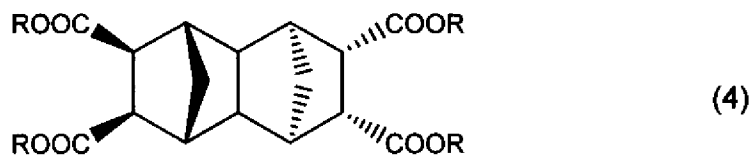
[0063] 前記の通り、本発明の工程 1 では、通常、シクロペンタジエンに対して等モル量または過剰量のノルボルナジエンを用いて反応を行なう。反応終了後、必要に応じて、反応混合物から過剰分のノルボルナジエンを蒸留等により除去した後に、目的物 BNDE を含む前記式（3）で示されるオレフィン化合物を、例えば、濾過、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の一般的な方法によって、一旦単離及び精製した後に次の工程を行う。BNDE を蒸留する際には、BNDE が熱分解を起こさない温度で蒸留を行なうことが好ましい。BNDE の蒸留は、好ましくは 50～180℃、さらに好ましくは 50～160℃で行なうことが好ましい。反応で過剰に使用したノルボルナジエンは、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の一般的な方法で精製した後に回収

して、再使用できる。

[0064] <工程 2>

本発明の工程 2 は、パラジウム化合物及び銅化合物の存在下、前記式 (3) で示されるオレフィン化合物とアルコール化合物と一酸化炭素とを反応させ、下記式 (4) で示されるエステル化合物を得る工程である。

[0065] [化27]



[0066] 式中、R は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基である。

[0067] 本工程で使用できる前記式 (3) で示されるオレフィン化合物は、前記の通り、BNDE のみに限定されず、BNDE と BNDE-1 を含む混合物であってもよい。混合物中の BNDE の含量は好ましくは 50 ～ 99 重量%である。

[0068] 本発明の工程 2 で使用するアルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられるが、好ましくはメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、更に好ましくはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールが使用される。なお、これらのアルコールは、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0069] 前記アルコール化合物の使用量は、前記式 (3) のオレフィン化合物 1 g に対して、好ましくは 0.1 ～ 200 g、更に好ましくは 1 ～ 100 g である。

[0070] 本発明の工程2においては、アルコール類以外の有機溶媒は用いても用いなくても良い。

[0071] 使用するアルコール類以外の有機溶媒としては、反応を阻害しないものならば特に限定されず、例えば、ギ酸、脂肪族カルボン酸類（例えば、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸等）、有機スルホン酸類（例えば、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等）、脂肪族炭化水素類（例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等）、アミド類（例えば、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等）、尿素類（*N,N'*-ジメチルイミダゾリジノン等）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-メチレンジオキシベンゼン等）、芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等）、ハロゲン化芳香族炭化水素類（例えば、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン等）、ニトロ化芳香族炭化水素類（例えば、ニトロベンゼン等）、ハロゲン化炭化水素類（例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等）、カルボン酸エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、スルホン類（例えば、スルホラン等）等が挙げられる。好ましくは脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類が使用される。なお、これらの有機溶媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0072] 前記アルコール類以外の有機溶媒の使用量は、通常、前記式(3)のオレフィン化合物1gに対して、好ましくは0.1～200g、更に好ましくは1～100gである。

[0073] 本反応において使用するパラジウム化合物としては、パラジウムを含むものであれば特に限定されないが、例えば、塩化パラジウム、臭化パラジウム

等のハロゲン化パラジウム；酢酸パラジウム、シュウ酸パラジウム等のパラジウム有機酸塩；硝酸パラジウム、硫酸パラジウム等のパラジウム無機酸塩；ビス（アセチルアセトナト）パラジウム、ビス（1，1，1－5，5，5－ヘキサフルオロアセチルアセトナト）パラジウム等のようなパラジウム錯体；パラジウムを炭素やアルミナなどの担体に担持させたパラジウム炭素やパラジウムアルミナ等が挙げられるが、好ましくは塩化パラジウムやパラジウム炭素が使用される。ここで、「パラジウム化合物」とは、いわゆる化合物と、パラジウム金属単体、あるいはパラジウム金属単体を担体に担持させた担体担持パラジウム等を含む意味で用いるものとする。なお、パラジウム化合物は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0074] 前記パラジウム化合物の使用量は、前記式（3）のオレフィン化合物1モルに対して、好ましくは0.0001～0.2モル、更に好ましくは0.001～0.1モルである。

[0075] 本反応においてパラジウム化合物と共に使用する金属化合物としては、前記パラジウム化合物中のPd（II）がPd（0）に還元された場合に、Pd（0）をPd（II）に酸化できるものであればよく、特に制限されず、例えば、銅化合物、鉄化合物等が挙げられ、好ましくは銅化合物である。銅化合物として、具体的には、銅、酢酸銅、プロピオン酸銅、ノルマルブチル酸銅、2－メチルプロピオン酸銅、ピバル酸銅、乳酸銅、酪酸銅、安息香酸銅、トリフルオロ酢酸銅、ビス（アセチルアセトナト）銅、ビス（1，1，1－5，5，5－ヘキサフルオロアセチルアセトナト）銅、塩化銅、臭化銅、沃化銅、硝酸銅、亜硝酸銅、硫酸銅、リン酸銅、酸化銅、水酸化銅、トリフルオロメタンスルホン酸銅、パラトルエンスルホン酸銅、及びシアン化銅等が挙げられる。また、鉄化合物として、塩化第二鉄、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、酢酸第二鉄等が挙げられる。好ましくは二価の銅化合物が使用され、更に好ましくは塩化銅（II）が使用される。ここで、「銅化合物」とは、いわゆる化合物に加え、銅単体も含む意味で用いるものとする。また、「鉄化合物」等の「金属化合物」も、化合物に加え、金属単体も含む意味で用い

るものとする。なお、これらの金属化合物は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0076] 前記銅化合物の使用量は、前記式(3)のオレフィン化合物1モルに対して、好ましくは4～50モル、更に好ましくは5～20モルである。

[0077] 工程2において、温度(反応前の操作時の温度、及び反応温度)は、通常、 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

[0078] 工程2において、以下の操作(A)及び(B)のうち、少なくとも1つを行う必要がある。

[0079] (A) 反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を混合した後、下記(C-2)の置換操作及び(C-1)の攪拌操作を順に行い、前記オレフィン化合物と混合させる。

(B) 反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を混合した後、下記(C-2)の置換操作を行い、前記オレフィン化合物と混合させる。

(C-1) 一酸化炭素の雰囲気下で攪拌する。

(C-2) 反応容器を減圧した後、一酸化炭素ガスを封入するという操作を1回以上行う。

[0080] なお、操作(A)において、(C-2)及び(C-1)の操作を交互に2回以上繰り返してもよく、(C-1)の操作を行った後、さらに(C-2)の操作を行った後に、オレフィン化合物を混合させてもよい。また、操作(B)において、(C-2)の操作を行った後、(C-1)の操作を行ってもよい。

[0081] (操作(A))

BND Eを含むオレフィン化合物の添加前に、一酸化炭素を添加する。操作(A)では、反応容器にパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物と、必要に応じて、その他の有機溶媒を加えた後、反応容器を減圧してから一酸化炭素を封入して(前記(C-2)の操作)、一酸化炭素のガス雰囲気

で攪拌する（前記（C-1）の操作）。このようにオレフィン化合物を加える前の、（C-2）及び（C-1）の操作をまとめて前処理という。前処理が実施されると、カルボニル化反応（すなわち、前記式（4）で示されるエステル化合物の生成反応）は速やかに進行し、エステル化合物は高い収率で得られる。前処理が実施されない、または十分でない場合には、エステル化合物の収率は低下する。

[0082] 前記の前処理は、反応容器を減圧する操作と、一酸化炭素を封入する操作を1回、又は2回以上繰り返した（前記（C-2）の操作）後、一定時間の攪拌を行う（前記（C-1）の操作）ことで実施される。

[0083] 前記（C-2）の操作は、反応容器内のガスを一酸化炭素に置換するために行われ、減圧度や一酸化炭素の封入量によっても適宜調節されるが、反応容器を減圧した後、一酸化炭素ガスを封入するという操作を1回以上、好ましくは2～5回行う。この（C-2）の操作において、減圧や一酸化炭素を封入している最中は、パラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、必要に応じて、その他の有機溶媒を含む溶液を攪拌しても攪拌しなくてもよい。この減圧度は適宜調整され、特に限定されないが、例えば50～200 torr、好ましくは70～150 torrとすることにより、効率的に反応容器内のガスを一酸化炭素に置換することができる。

[0084] 前記（C-1）の操作は、一酸化炭素を流通させながら実施してもよく、一旦、天然ゴム製などの機密性のある袋あるいは容器等に一酸化炭素を入れて実施してもよく、一酸化炭素で反応容器を加圧して実施してもよい。一酸化炭素の袋あるいは容器の容量は、例えば、反応容器1Lに対して0.1L以上、好ましくは0.2～1.0Lである。操作（C-1）1回の所要時間、すなわち溶液の攪拌時間は、例えば1時間以上、好ましくは1～5時間である。

[0085] また前処理（前記（C-2）の操作及び（C-1）の操作）の回数は、反応容器や使用する一酸化炭素の体積に応じて適宜調整されるが、1回以上、好ましくは2～5回である。

[0086] また、(C-1)の操作及び(C-2)の操作は必ずしも同じ回数繰り返す必要は無く、例えば、(C-2)の操作の後、(C-1)の操作を行わずに、得られた溶液とオレフィン化合物を混合してもよい。

[0087] 本操作(A)において、操作時の温度は、通常、 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

[0088] (操作(B))

操作(B)は、反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、オルトエステル化合物と、必要に応じて、その他の有機溶媒を混合した後、反応容器を減圧する操作と、一酸化炭素ガスを封入する操作を行い(前記(C-2)の操作)、前記オレフィン化合物と混合させることによって行われる。操作(B)は、前記オルトエステル化合物と混合する点、及び前記(C-1)の操作を行わなくてもよい点以外は、前記操作(A)と同様である。操作(B)においても、前記(C-2)の操作の後、オレフィン化合物の添加前に、操作(A)と同様に、前記(C-1)の操作(一酸化炭素の雰囲気下での溶液の攪拌)を行ってもよいが、オルトエステル化合物を使用する操作(B)の場合、前記(C-1)の操作を行わなくても、カルボニル化反応(すなわち、前記式(4)で示されるエステル化合物の生成反応)は速やかに進行し、エステル化合物は高い収率で得られる。また、この操作(B)では、オルトエステル化合物を使用することによって、操作(C-2)における、減圧操作と一酸化炭素ガス封入操作を繰り返す回数を低減することができる。

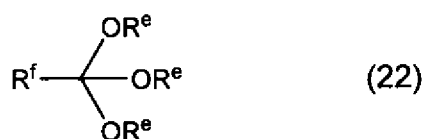
[0089] なお、前記(C-2)の操作は、操作(B)でも反応容器内のガスを一酸化炭素に置換するために行われ、減圧度や一酸化炭素の封入量によっても適宜調節されるが、反応容器を減圧した後、一酸化炭素ガスを封入するという操作を1回以上、好ましくは2～5回行う。また、(C-2)の操作において、減圧や一酸化炭素を封入している最中は、パラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、オルトエステル化合物、必要に応じて、その他の有機溶媒を含む溶液を攪拌しても攪拌しなくてもよい。この減圧度は適宜調整さ

れ、特に限定されないが、例えば50～200 torr、好ましくは70～150 torrとすることにより、効率的に反応容器内のガスを一酸化炭素に置換することができる。

[0090] 本操作（B）において、操作時の温度は、通常、 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

[0091] 本操作（B）において使用するオルトエステル化合物としては、下記式（22）で示される化合物、例えば、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル等が挙げられるが、好ましくはオルトギ酸メチルが使用される。

[0092] [化28]



[0093] 式中、 R^f は水素原子、又は炭素数1～5のアルキル基を示し、好ましくは水素原子、メチル基、より好ましくは水素原子である。また、 R^e は炭素数1～5のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、より好ましくはメチル基を示す。3つの R^e は同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

[0094] 前記オルトエステル化合物の使用量は、前記式（3）のオレフィン化合物1モルに対して、好ましくは0.5～5モル、更に好ましくは0.8～3モルである。使用量をこの範囲とすることで、カルボニル化反応が効率よく進行し、工業的に好適な収率で前記式（4）で示されるエステル化合物を得ることができる。

[0095] （操作（A）及び操作（B）に共通の操作）

（オレフィン化合物の混合・滴下）

工程2の操作（A）及び（B）において、前記（C-1）又は（C-2）の操作を行った後、得られた溶液に対して前記オレフィン化合物を混合する。その際に、得られた溶液に対してオレフィン化合物を滴下することが好ましい。また、オレフィン化合物は液体の場合、そのまま滴下することもでき

るが、有機溶媒、好ましくはアルコール類以外の有機溶媒との混合物として滴下することが好ましい。滴下にかかる時間は特に限定されないが、例えば、滴下すべき全量を1時間以上、好ましくは2時間以上、さらに好ましくは2時間以上16時間以内に溶液に滴下する。オレフィン化合物を溶解させる溶媒は適宜変更することができるが、前記の工程2で使用するアルコール類以外の有機溶媒として挙げた溶媒を含むことが好ましい。

[0096] (反応)

本発明の工程2における反応は、例えば、前記(C-1)又は(C-2)の操作を行った後、得られた溶液(パラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を含む溶液、またはパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を含む溶液)にオレフィン化合物(BNDE)を混合して、攪拌させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、通常、 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

[0097] 前記(C-1)又は(C-2)の操作が終了した後にも、一酸化炭素を使用する。オレフィン化合物(BNDE)を添加すると、反応の進行とともに一酸化炭素の吸収が進むことから、一酸化炭素を反応器へ供給し続ける必要がある。よって、(C-1)又は(C-2)の操作が終了した後においても、一酸化炭素雰囲気下で攪拌しながら、オレフィン化合物と混合することが好ましい。

[0098] 本発明の工程2における反応の反応圧力は、大気圧下(常圧下)であってもよいし、加圧してもよい。また、本発明の工程2における反応は、一酸化炭素雰囲気下で行われるが、不活性ガス(例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム)で希釈して、一酸化炭素と不活性ガスを含む雰囲気下で行ってもよい。なお、一酸化炭素の圧力や濃度に応じて、操作(C-1)や(C-2)の回数や反応時間も適宜調整される。

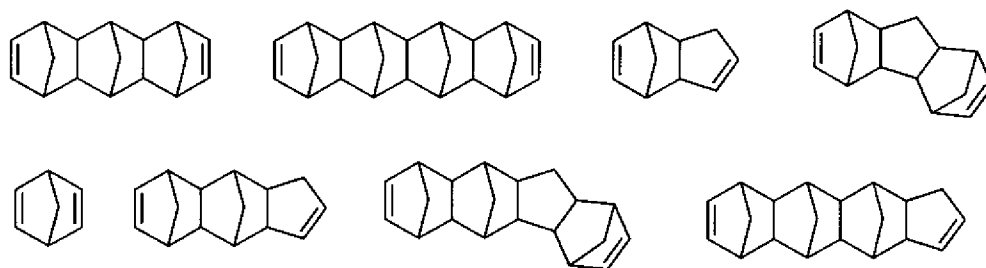
[0099] (精製)

本発明の工程2によって、前記式(4)で示されるエステル化合物が得ら

れるが、本発明においては、例えば、反応終了後、濾過、濃縮、晶析、再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の一般的な方法によって、エステル化合物を一旦単離・精製した後に、次の工程を行っても良いが、単離・精製を行わずに、得られた反応液をそのまま又は次の工程で使用する溶媒に切り換えた後に、次の工程に使用しても構わない。

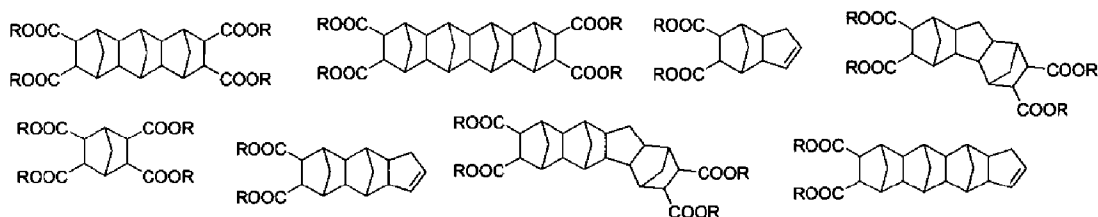
[0100] 工程1の反応条件、精製条件によっては下記式で示されるオレフィン化合物が含まれることがある。

[0101] [化29]



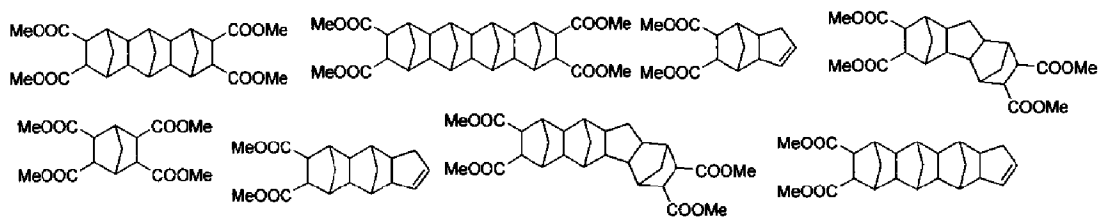
[0102] そのため、工程2における反応では、下記式で示されるエステル化合物が生成することがある。

[0103] [化30]



[0104] このエステル化合物としては具体的には以下の化合物が挙げられる。

[0105] [化31]



[0106] このような多数のエステル化合物の中から、目的物のみを得るためには再結晶による精製が効果的である。使用される溶媒としては、これらの化合物

が分離できるものであれば、特に限定されないが、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、エチレングリコール、トリエチレングリコール等）、ケトン類（例えば、アセトン、ブタノン、シクロヘキサノン等）、脂肪族炭化水素類（例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等）、アミド類（例えば、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、*N,N*-ジメチルブチロアミド等）、尿素類（*N,N'*-ジメチルイミダゾリジノン等）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-メチレンジオキシベンゼン等）、芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等）、ハロゲン化芳香族炭化水素類（例えば、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン等）、ニトロ化芳香族炭化水素類（例えば、ニトロベンゼン等）、ハロゲン化炭化水素類（例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等）、カルボン酸エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、スルホン類（例えば、スルホラン等）、フェノール類（フェノール、メチルフェノール、パラクロロフェノール等）等が挙げられる。好ましくはハロゲン化炭化水素類、脂肪族炭化水素類、及び芳香族炭化水素類が使用される。なお、これらの有機溶媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。この再結晶操作は、前記式（4）で示されるエステル化合物を得る際に、特に有効である。

[0107] また、反応中に生成した不純物を除去するため、活性炭処理することも好ましい。この活性炭処理は、反応後、前記エステル化合物を含む溶液に対して、活性炭を添加し、攪拌した後、濾過することにより行われる。攪拌温度は、通常、10～100℃、好ましくは15～70℃である。使用する活性炭の量は、原料としてBNDE（またはBNDEとBNDE-1を含む混合

物)を用いる場合、通常、BNDEに対して、30重量%以下、好ましくは0.01~20重量%である。活性炭以外でも、不純物を吸着することができるものならば活性炭に代えて精製に使用することができ、特に限定されないが、具体的には活性白土、シリカゲル等が挙げられる。本操作により、ポリイミド原料として好適なエステル化合物を得ることができる。

[0108] <工程3>

本発明の工程3は、前記式(4)で示されるエステル化合物を酸の存在下、有機溶媒中で反応させて、前記式(5)で示される脂環式テトラカルボン酸二無水物(DNDA)を得る工程である。

[0109] 本発明の工程3では酸を使用する。酸であれば特に制限されないが、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、クロロ硫酸、硝酸等の鉱酸類；メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸類；クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロゲン化カルボン酸類、イオン交換樹脂、硫酸シリカゲル、ゼオライト、酸性アルミナ等が挙げられるが、好ましくは鉱酸類、有機スルホン酸類、更に好ましくは有機スルホン酸類が使用される。なお、これらの酸は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0110] 前記酸の使用量は、前記式(4)で示されるエステル化合物1モルに対して、好ましくは0.0001~0.1モル、さらに好ましくは0.001~0.05モルである。

[0111] 本発明の工程3の反応は有機溶媒中で行うことが好ましい。使用する溶媒としては、有機溶媒、特にギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機酸溶媒が好ましい。なお、これらの溶媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

[0112] 前記溶媒の使用量は、反応液の均一性や攪拌性により適宜調節するが、前記式(4)で示されるエステル化合物1gに対して、好ましくは0.1~100ml、更に好ましくは1~10mlである。

[0113] 本発明の工程3における反応は、例えば、前記式(4)で示されるエステ

ル化合物、酸、及び有機溶媒（好ましくは有機酸溶媒）を混合して、攪拌させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは50～180℃、更に好ましくは70～150℃である。

[0114] 本発明の工程3における反応の反応圧力は、特に限定されない。また、反応環境も特に限定されないが、本発明の工程3における反応は、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム）気流下、又は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0115] なお、ここで得られるDNDAは、反応終了後、例えば、濾過、濃縮、再結晶、昇華等の一般的な方法によって単離・精製することができる。

[0116] 本発明ではDNDAを取得するため、濾過による取得を行なうことが望ましい。しかし、工程3で使用する溶媒として有機酸、特にギ酸を用いた場合、ギ酸はDNDAを溶解させるため、ギ酸溶媒のまま濾過を行なうとDNDAの取得量は低下する。そこで、ギ酸を別の溶媒で置換した後、濾過を行ない、DNDAを取得することが望ましい。溶媒置換に用いる溶媒はDNDAと反応しないものであれば特に制限されないが、DNDAに対する低い溶解度とギ酸に対する溶解度から、トルエンやヘプタンなどの炭化水素系溶媒が好ましい。

[0117] 濾過により取得したDNDAは、さらに、晶析等により精製することが好ましい。

[0118] 非特許文献1にはDNMEをギ酸、パラトルエンスルホン酸、無水酢酸で処理した後、無水酢酸により晶析操作を行ない、DNDAを得ている。しかし、非特許文献1と同様の晶析方法により得られるDNDAには無水酢酸や酢酸が残存する。ポリイミドは酸二無水物とジアミンとの反応により製造される。無水酢酸や酢酸はジアミンと反応するため、無水酢酸や酢酸が残存するDNDAは、ポリイミドを合成する原料としては不向きである。

[0119] 本発明では、無水酢酸による処理（晶析）を行なっても良い。このとき得られるDNDAは、非特許文献1と同様に無水酢酸や酢酸が残存する。

[0120] そこで本発明では、無水酢酸や酢酸を含むDNDAから無水酢酸や酢酸を

除去するために、別の溶媒系で晶析操作を行なう。この晶析操作は一般的な方法で行なう。例えば、固体を加熱しながら溶解度の高い溶媒（以下、良溶媒とも称する）に溶かし、溶解度の低い溶媒（以下、貧溶媒とも称する）を添加し、冷却して結晶を析出させる。

[0121] 晶析に用いられる良溶媒はDND Aに対して溶解度の高い溶媒であれば特に制限されないが、ポリイミド製造の際に使用される、ジメチルスルホキシド、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン、N，N－ジメチルブチロアミド、γ－カプロラクトン、N，N－ジメチルイソブチルアミド、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノンなどが好ましい。一方の貧溶媒はDND Aに対して溶解度の低い溶媒であれば特に制限されないが、固体結晶への残存から沸点が低いものが好ましい。例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、酢酸エチル、アセトニトリル、アセトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

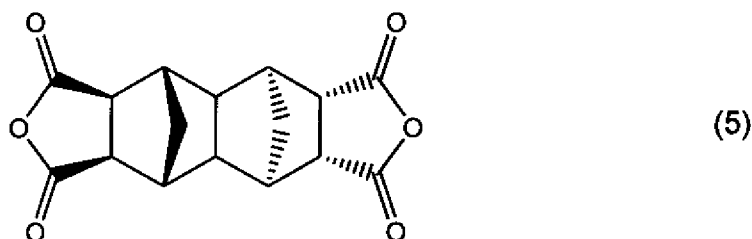
[0122] なお、無水酢酸による晶析操作を行なわなかった場合も、この本発明の晶析操作を行なうことが好ましい。

[0123] 前記のように晶析操作を行なって得られたDND Aを乾燥させた後、DND A中に良溶媒が例えば0.05～5重量%程度含まれる。しかし、良溶媒はポリイミド製造時に使用されるため、良溶媒の残存は問題ない。DND Aは多くの有機溶剤に対する溶解度は低い。前記のように得られたDND Aと比較して、良溶媒の残存がないDND A（例えば、昇華精製により溶媒を完全に除去したもの）では、通常、溶剤に対して溶解性が悪い。ポリイミドは、通常、溶媒中での酸二無水物とジアミンとの反応で製造される。酸二無水物の溶解性が悪いとジアミンとの反応が遅く、ポリイミドの工業的製法として非常に不利である。

[0124] したがって、良溶媒が溶媒和したDND Aは、ポリイミド等のポリマーを製造する上で、好適な化合物である。すなわち、本発明により得られる好適

な化合物（DND A）は、良溶媒、具体的にはN，N－ジメチルホルムアミド、N，N－アセトアミド、N－メチルピロリドン、及びN，N－ジメチルブチロアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種の溶媒分子を含む下記式（5）で表される脂環式テトラカルボン酸二無水物である。溶媒和した溶媒の含量が、溶媒和した式（5）で記載される酸二無水物の総量に対して0.05～5重量%であることが好ましい。

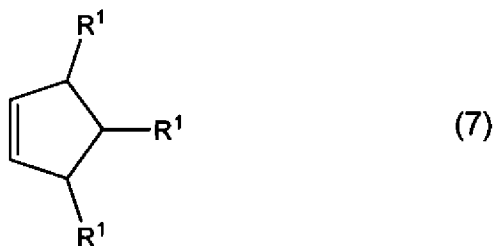
[0125] [化32]



[0126] <<前記工程2の適用（エステル化合物の製造方法）>>

前記工程2における、オレフィン化合物とアルコール化合物と一酸化炭素との反応では、基質として前記式（3）のオレフィン化合物に限定されず、下記一般式（7）で示されるオレフィン化合物にも適用できる。反応条件や操作方法は化合物の溶解度や反応性等に応じて適宜変更されるが、前記式（3）のオレフィン化合物と同様である。

[0127] [化33]



[0128] 式中、R¹は、炭素数1～15のアルキル基、又は炭素数1～15のアルケニル基である。3つのR¹は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上のR¹が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環（例えば炭素数6～15のアリール基、好ましくはフェニル基）を形成していてもよい。アルキル基上の水素原子は、炭素数1～5のアルケニル基

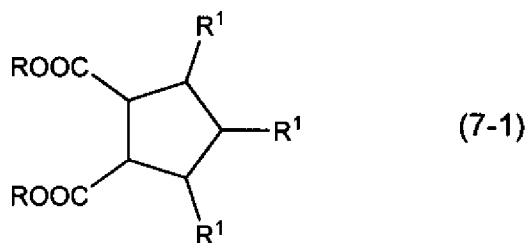
、 $-\text{COOR}^a$ で示されるエステル基、炭素数6～15のアリール基、 $-\text{OR}^b$ で示されるアルコキシ基、シアノ基、又は $-\text{OSO}_2\text{R}^c$ で示される基に置換していてもよく、アルキル基中の炭素原子がカルボニル基を形成していてもよい。このアリール基上の水素原子は、フェニル基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルケニル基、好ましくはフェニル基、又は炭素数1～10のアルケニル基、より好ましくは炭素数1～10のアルケニル基に置換されていてもよい。また、 R^a 、 R^b 、 R^c は、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、又はイソプロピル基である。

[0129] 前記一般式(7)で示されるオレフィン化合物は、ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンから誘導される基を含むこと、換言すれば、ノルボルネン環構造を含むことがより好ましい。

[0130] なお、2つ以上の R^1 が互いに結合して形成する環構造が、前記一般式(7)で示される構造を含むものであってもよい。換言すれば、オレフィン化合物は、前記一般式(7)で示される構造を2つ以上含むものであってもよい。

[0131] 前記一般式(7)で示されるオレフィン化合物を一酸化炭素と反応させることで得られるエステル化合物は、下記一般式(7-1)で示される化合物である。

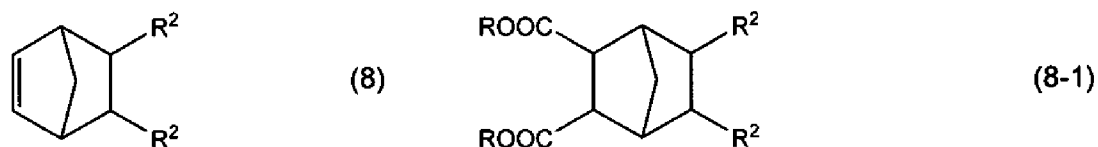
[0132] [化34]



[0133] 式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、又はイソプロピル基である。 R^1 は前記と同義である。

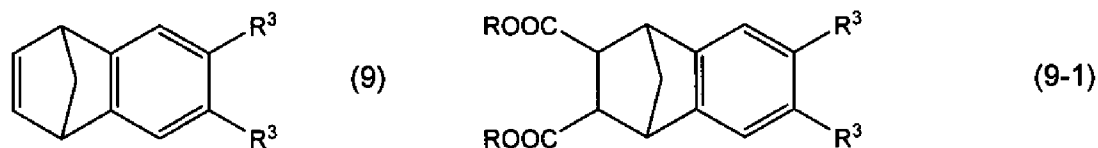
[0134] 前記一般式(7)で示されるオレフィン化合物及び前記一般式(7-1)で示されるエステル化合物として、好ましくは、下記式(8)及び(8-1)、下記式(9)及び(9-1)、下記式(10)及び(10-1)、下記式(11)及び(11-1)、下記式(11-2)及び(11-3)、下記式(12)及び(12-1)、下記式(13)及び(13-1)、下記式(14)及び(14-1)、下記式(15)及び(15-1)、下記式(16)及び(16-1)、下記式(17)及び(17-1)のいずれかで示される化合物が挙げられる。

[0135] [化35]



[0136] 式中、 R^2 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、 $-COOR^d$ で示されるエステル基、又はシアノ基である。アルキル基上の水素原子は、 $-COOR^a$ で示されるエステル基、又は炭素数6～10のアリール基に置換していてもよい。2つの R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。エステル基中の R^d 及び R^a は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基である。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基である。

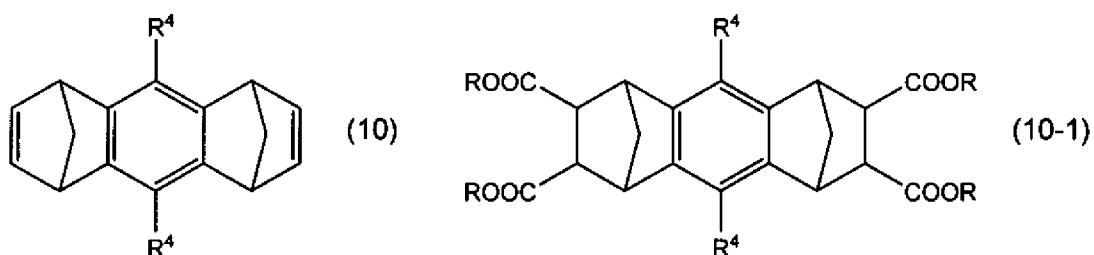
[0137] [化36]



[0138] 式中、 R^3 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、シアノ基、又は $-COOR^d$ で示されるエステル基を示す。アルキル基上の水素原子は、 $-CO$

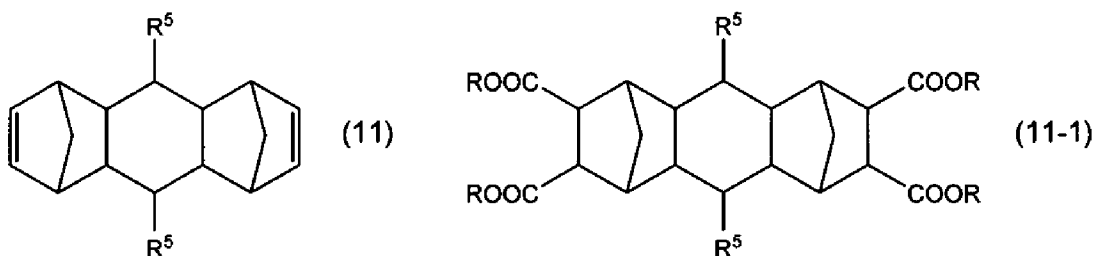
OR^aで示されるエステル基、又は炭素数6～10のアリール基に置換していてもよい。2つのR³は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。エステル基中のR^d及びR^aは、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基である。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基である。

[0139] [化37]



[0140] 式中、R⁴は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。2つのR⁴は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基である。

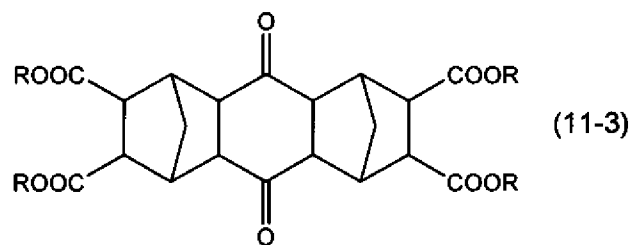
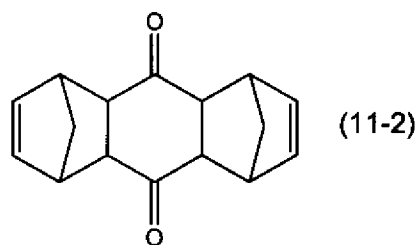
[0141] [化38]



[0142] 式中、R⁵は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、-OR^bで示されるアルコキシ基、又は-O-SO₂-R^cで示される基である。R^bは、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、好ましくはメチル基である。R^cは、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10の

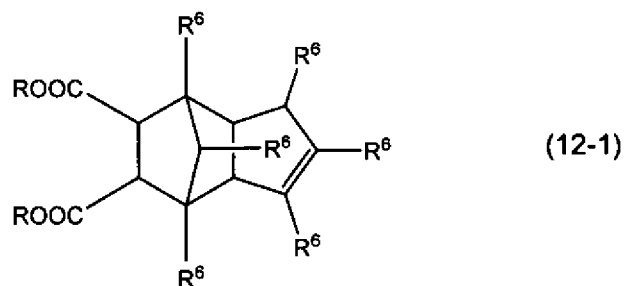
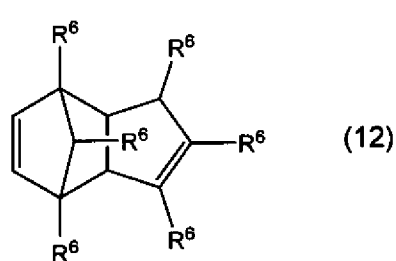
アリール基を示し、好ましくはメチル基である。2つの R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基である。

[0143] [化39]



[0144] 式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基である。

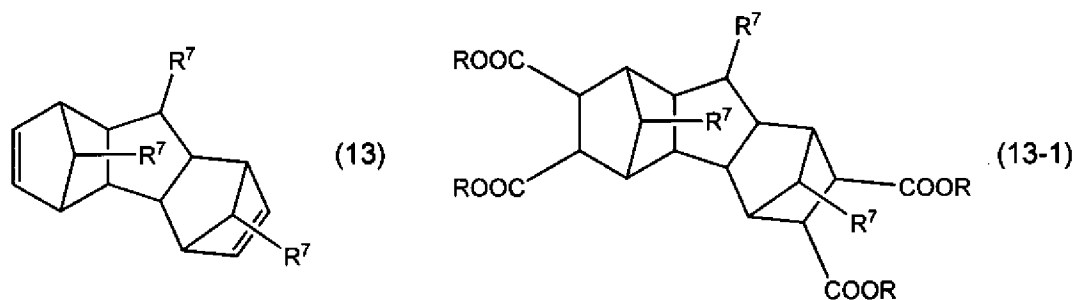
[0145] [化40]



[0146] 式中、 R^6 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。6つの R^6 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^6 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基である。

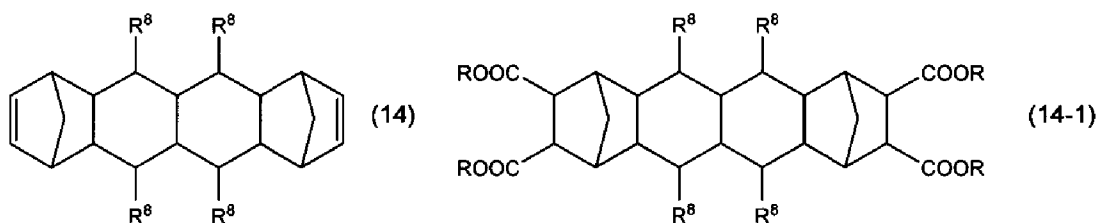
[0147]

[化41]



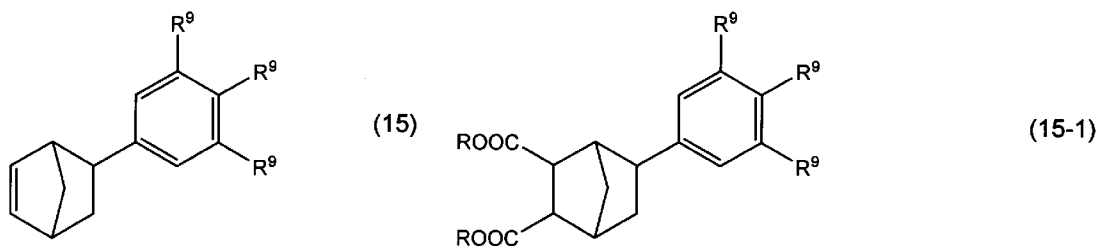
[0148] 式中、 R^7 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。3つの R^7 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^7 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基である。

[0149] [化42]



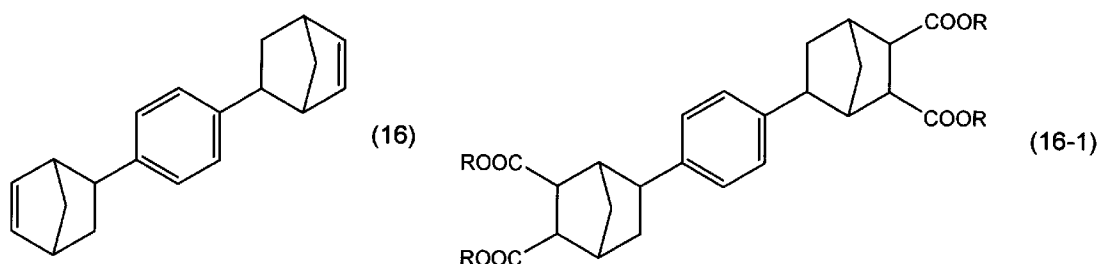
[0150] 式中、 R^8 は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。4つの R^8 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^8 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基である。

[0151] [化43]



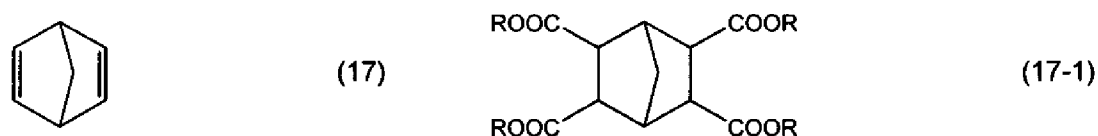
[0152] 式中、 R^9 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。3つの R^9 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^9 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基である。

[0153] [化44]



[0154] 式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基である。

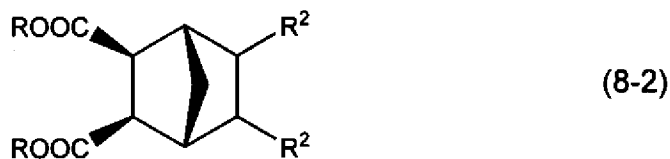
[0155] [化45]



[0156] 式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基である。

[0157] 前記式(3)で示されるオレフィン化合物の場合のように、立体構造の異なる異性体が含まれる前記式(8)で示されるオレフィン化合物を反応させると、得られるエステル化合物として、好ましくは下記式(8-2)で示されるエステル化合物が得られることがある。

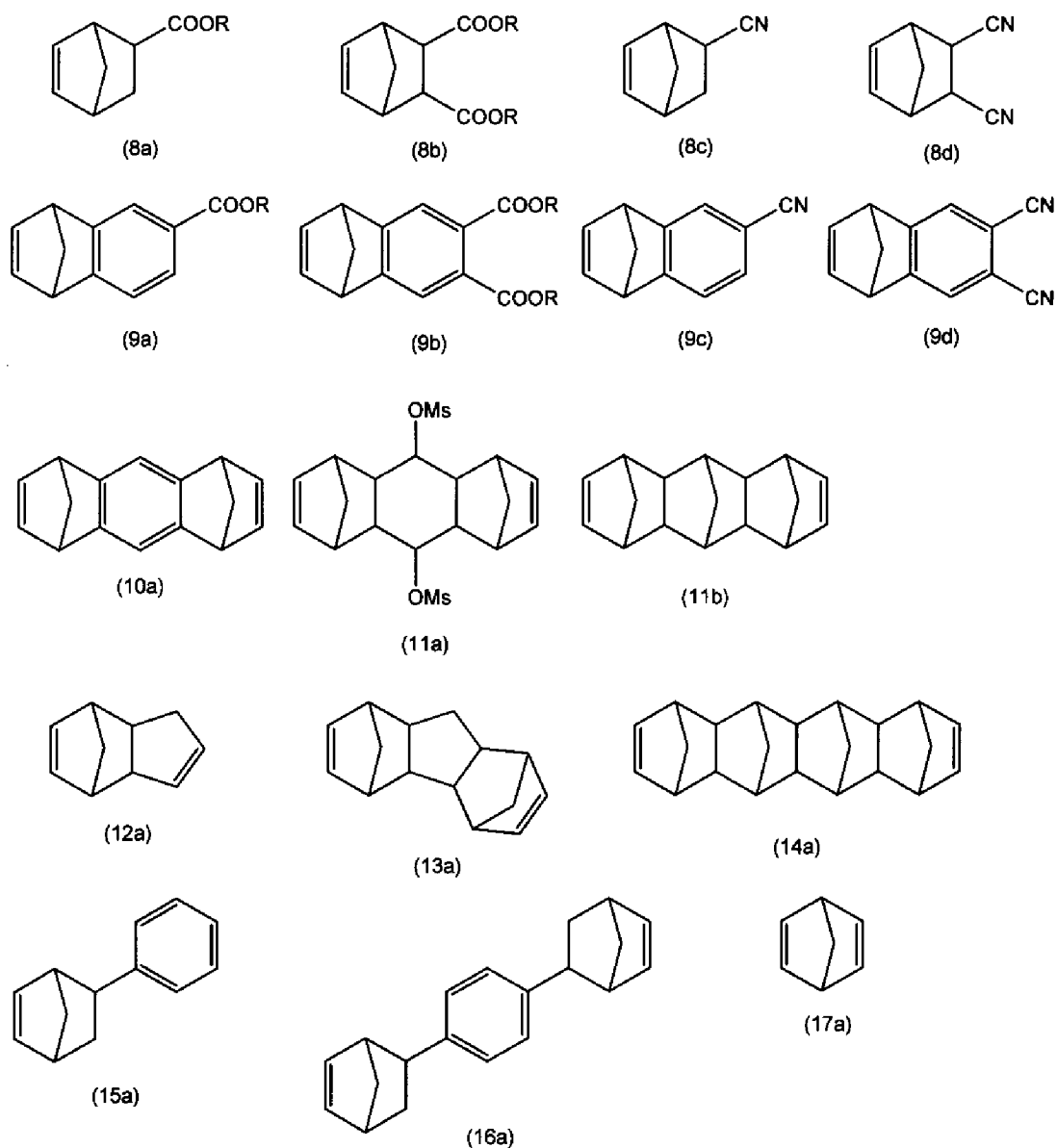
[0158] [化46]



[0159] 式中、 R^2 及び R は前記と同義である。

[0160] さらに、前記式(8)、(9)、(10)、(11)、(11-2)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)で示される化合物として、具体的には、以下のオレフィン化合物が挙げられる。なお、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。前記式(8)に含まれる化合物は下記式(8a)、(8b)、(8c)、及び(8d)である。他の化合物についても同様である。

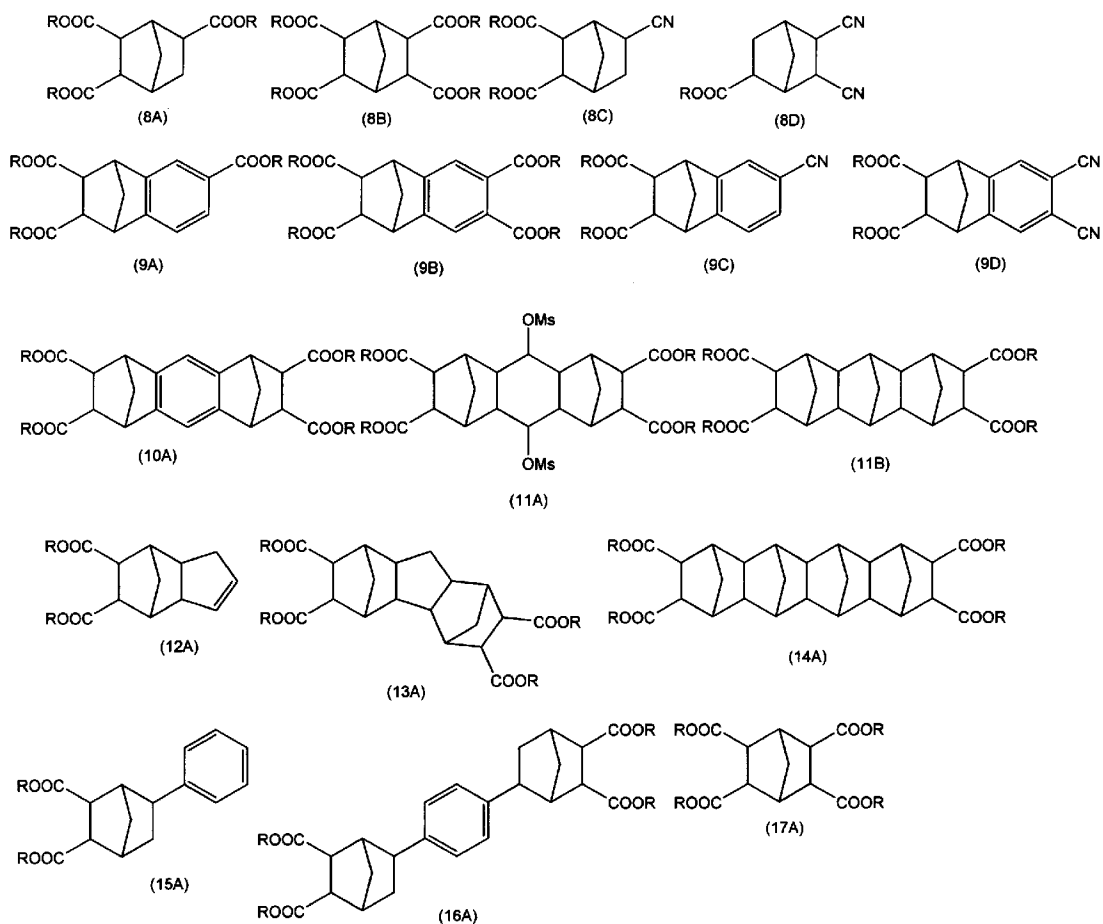
[0161] [化47]



[0162] 前記式(8-1)、(9-1)、(10-1)、(11-1)、(11-3)、(12-1)、(13-1)、(14-1)、(15-1)、(16

－１）、（１７－１）で示される化合物の具体例としては、以下のエステル化合物が挙げられる。本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

[0163] [化48]

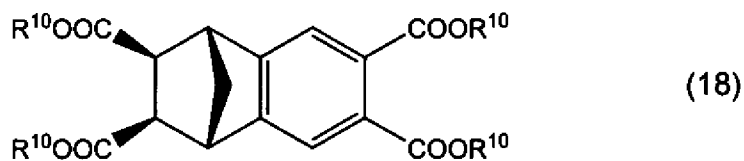


[0164] 式中、R及びMsは前記と同義である。

[0165] また、使用するオレフィン化合物によっては、同じエステル化合物を得ることができる。例えば、前記式（８b）で示される化合物、及び前記式（１７a）で示される化合物の構造は異なるが、これらから生成する前記式（８B）で示される化合物、及び前記式（１７A）で示される化合物の構造は同じである。ただし、用いる原料や反応条件によっては、立体化学は異なることがある。

[0166] 有用なポリイミド原料であるという観点から、前記式（９－１）で示されるエステル化合物としては、下記式（１８）で表されるエステル化合物が好ましい。

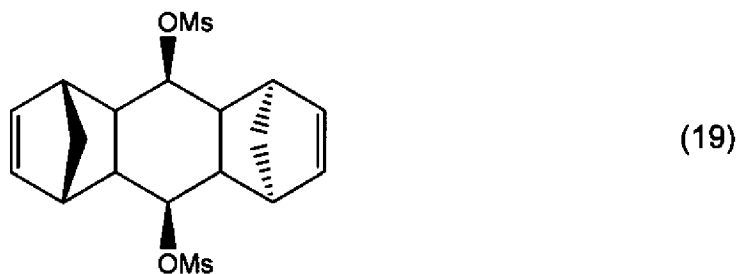
[0167] [化49]



[0168] 式中、 R^{10} は、同一であっても異なってもよく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基のいずれかを示し、好ましくはメチル基、エチル基である。

[0169] また、有用なポリイミド原料であるという観点から、前記式(11)で示されるオレフィン化合物としては、下記式(19)で表されるオレフィン化合物が好ましい。

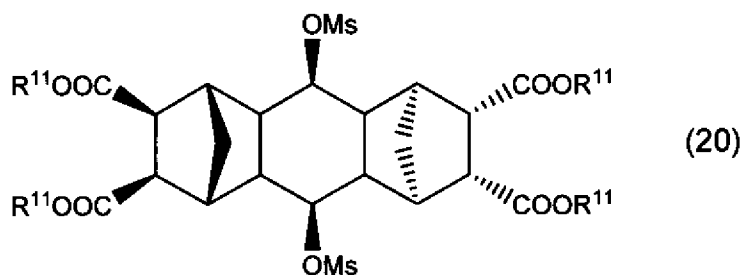
[0170] [化50]



[0171] 式中、Msは、 $-SO_2CH_3$ で示されるメシル基を示す。

[0172] さらに、有用なポリイミド原料であるという観点から、前記式(11-1)で示されるエステル化合物としては、下記式(20)で表されるエステル化合物が好ましい。

[0173] [化51]



[0174] 式中、Msは、前記と同義である。 R^{11} は、同一であっても異なってもよく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基のいずれか

を示し、好ましくはメチル基、エチル基である。

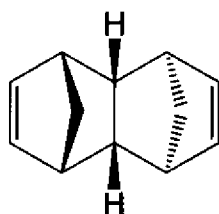
実施例

[0175] 次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

[0176] 以下の実施例において、以下の略称を用いる。化合物の構造式も併せて記す。なお、BNDE及びBNDE-1は式(3)で示されるオレフィン化合物に相当し、DNMEは式(4)で示されるエステル化合物に相当し、DNDAは式(5)で示される脂環式テトラカルボン酸二無水物に相当する。

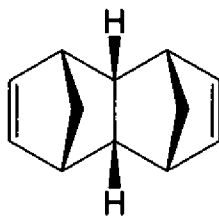
BNDE : (1R, 4S, 5S, 8R) - 1, 4, 4a, 5, 8, 8a - ヘキサヒドロ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノナフタレン

[0177] [化52]



BNDE-1 : (1R, 4S, 4aS, 5R, 8S, 8aS) - 1, 4, 4a, 5, 8, 8a - ヘキサヒドロ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノナフタレン

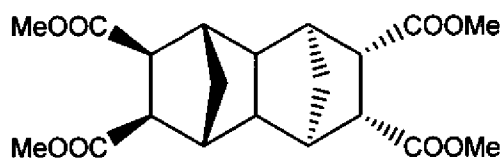
[0178] [化53]



DNME : テトラメチル (1R, 2R, 3S, 4S, 5S, 6S, 7R, 8R) - デカヒドロ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノナフタレン - 2, 3, 6, 7 - テトラカルボキシレート

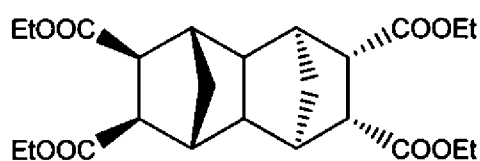
[0179]

[化54]



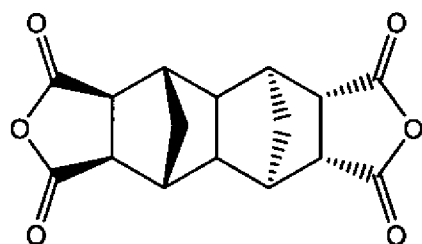
DNEE ; テトラエチル (1 R, 2 R, 3 S, 4 S, 5 S, 6 S, 7 R, 8 R) - デカヒドロ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノナフタレン - 2, 3, 6, 7 - テトラカルボキシレート

[0180] [化55]



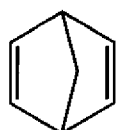
DNDA : (3 a R, 4 R, 5 R, 5 a R, 8 a S, 9 S, 10 S, 10 a S) - デカヒドロ - 1 H, 3 H - 4, 10 : 5, 9 - ジメタノナフト [2, 3 - c : 6, 7 - c'] ジフラン - 1, 3, 6, 8 - テトラオン

[0181] [化56]



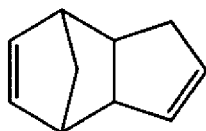
NOR : ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター - 2, 5 - ジエン (2, 5 - ノルボルナジエン)

[0182] [化57]



DCP : 3 a, 4, 7, 7 a - テトラヒドロ - 1 H - 4, 7 - メタノインデン

[0183] [化58]



CP : シクロペンター 1, 3 - ジエン

[0184] [化59]



[0185] <工程 1>

実施例 1 BNDE の合成

アルゴン気流下、NOR : CP = 1 : 1 (モル比) となるように、1 L オートクレーブへ NOR 184 g (2 mol) と DCP 132 g (1 mol) を仕込み、窒素 0.5 MPa で 3 回封入 (ガス置換) を行った後、195℃ で 6 時間攪拌した。反応終了後に蒸留を行なった。59-62℃ / 2 Torr の条件で取得した留分を集めて BNDE (BNDE と BNDE-1 の混合物; 以下、「BNDE 混合物」と記載する) 69.7 g を得た。ガスクロマトグラフィー分析 (以下、GC 分析ともいう) による純度 99 重量%、BNDE : BNDE-1 = 85 : 15 (モル比)、シクロペンタジエン基準の取得収率は 18.7% であった。

[0186] BNDE 混合物の物性値は以下であった。

[0187] 沸点 ; 59-62℃ / 2 Torr

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , σ (ppm)) ;

BNDE : 0.95 (d, $J=8.8\text{ Hz}$, 1H), 1.47-1.53 (m, 1H), 1.70 (dt, $J=7.6\text{ Hz}$, $J=1.6\text{ Hz}$, 1H), 2.15-2.25 (m, 2H), 2.45-2.50 (m, 2H), 2.56 (d, $J=8.8\text{ Hz}$, 1H), 6.00-6.05 (m, 2H), 6.15-6.25 (m, 2H) ;

BNDE-1 : 1.48-1.50 (m, 4H), 2.58-2.62 (

m, 4 H), 2.73–2.76 (m, 2 H), 5.30 (s, 4 H)

CI-MS (m/z); 159 (M+1)

[0188] 実施例2 BNDEの合成

アルゴン気流下、NOR : CP = 4 : 1 (モル比) となるように、200 mLオートクレーブへNOR 125 g (1.36 mol) とDCP 22.4 g (0.169 mol) を仕込み、窒素0.5 MPaで3回封入を行った後、180℃で8時間攪拌した。反応液をGC分析するとBNDE 32.6 gを含んでいた。シクロペンタジエン基準の反応収率61%であった。

[0189] 実施例3 BNDEの合成

アルゴン気流下、NOR : CP = 5 : 1 (モル比) となるように、200 mLオートクレーブへNOR 127.9 g (1.39 mol) とDCP 18.4 g (0.139 mol) を仕込み、窒素0.5 MPaで3回封入を行った後、180℃で8時間攪拌した。GC分析を行なった結果、反応液中にBNDE 27.7 gを含んでいた。シクロペンタジエン基準の反応収率63%であった。

[0190] 実施例4 BNDEの合成

アルゴン気流下、NOR : CP = 3.8 : 1 (モル比) となるように、3 LオートクレーブへNOR 1769 g (19.2 mol) とDCP 335 g (2.53 mol) を仕込み、窒素0.5 MPaで3回封入を行った後、180℃で8時間攪拌した (GC分析による定量値から反応収率58.7%)。同様に、NOR : CP = 5 : 1 (モル比) となるように、NOR 1923 g (20.9 mol) とDCP 276 g (2.09 mol) を仕込み、180℃で8時間攪拌した (GC分析による定量値から反応収率61.5%)。同様に、NOR : CP = 6 : 1 (モル比) となるように、NOR 1961 g (21.3 mol) とDCP 235 g (1.78 mol) を仕込み、180℃で8時間攪拌した (GC分析による定量値から反応収率66.1%)。これら3バッチ分の反応液を合わせた。蒸留を行ない、BNDE混合物1273 gを得た。GC分析による純度99重量%、BNDE : BNDE-1 = 8

6 : 14 (モル比)、シクロペンタジエン基準の取得収率は54.1%であった。

[0191] 実施例5 BNDEの合成

アルゴン気流下、 $\text{NOR} : \text{CP} = 5 : 1$ (モル比) となるように、200 mLオートクレーブへ NOR 127.9 g (1.39 mol) と DCP 18.4 g (0.139 mol) を仕込み、窒素0.5 MPaで3回封入を行った後、155℃で10時間攪拌した。その後、165℃で10時間攪拌した。反応終了後に蒸留を行なった。液温98–116℃/13 Torrの条件で取得した留分を集めてBNDE混合物48.9 gを得た。GC分析による純度97重量%、 $\text{BNDE} : \text{BNDE}-1 = 85 : 15$ (モル比)、シクロペンタジエン基準の取得収率は45.8%であった。

[0192] <工程2>

実施例6 DNMEの合成

アルゴン気流下、室温(25℃)でBNDE混合物27 g (純度99%、 $\text{BNDE} : \text{BNDE}-1 = 86 : 14$ (モル比)、145 mmol) を MeOH (メタノール) 578 mLへ仕込み、 CuCl_2 188 g (1.4 mol) と10重量% Pd/C 5.4 g (Pd 換算2.5 mmol; NEケムキャット製; 50重量%含水产品) を添加した。反応容器内の減圧及び一酸化炭素の封入(一酸化炭素でのガス置換)を3回繰り返して系内を一酸化炭素雰囲気にし、23–26℃で6時間攪拌した。本操作において、減圧度は100 torrとした。以降の実施例においても同様とした。

[0193] 一酸化炭素を除去した後、セライトろ過で不溶物をろ別し、ろ液を得た。

クロロホルム190 mLでろ物を洗浄し、前述のろ液と合わせた。ろ液を減圧濃縮し、得られた濃縮残渣にクロロホルム190 mLを加え、0.5時間攪拌した後、不溶物(塩化銅)をろ別し、クロロホルム100 mLで6回洗浄した。ろ液を水190 mL、飽和炭酸水素ナトリウム190 mL×2、飽和食塩水190 mLで洗浄し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後に減圧濃縮し、茶色泡状物37.2 gを得た。この茶色泡状

物の晶析を試みたが、結晶は得られなかった。

[0194] 得られた泡状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘプタン／酢酸エチル＝5／1→2／1→1／1（体積比））で精製した。取得留分を濃縮した後、微黄色固体としてDNME 13.8 gを得た。GC分析による純度97.0重量%、収率23.4%であった。

[0195] DNMEの物性値は以下であった。

[0196] 融点；169－170℃

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , σ (ppm)) ; 1.34 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 1H), 1.56 (d, $J=10\text{ Hz}$, 1H), 1.84 (s, 2H), 1.96 (d, $J=10\text{ Hz}$, 1H), 2.14 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 1H), 2.55－2.65 (m, 6H), 3.06 (d, $J=1.6\text{ Hz}$, 2H), 3.61 (s, 6H), 3.62 (s, 6H)

CI-MS (m/z) ; 395 ($M+1$)

[0197] 実施例7 DNMEの合成

20 Lフラスコへメタノール13.9 Lを仕込み、 CuCl_2 4.50 kg (33.5 mmol) と10重量%Pd/C 65 g (Pd換算30.5 mmol ; NEケムキャット製 ; 50重量%含水产品) を添加した。

[0198] BNDE混合物650 g（純度99%、BNDE : BNDE-1 = 86 : 14（モル比）、3.50 mmol）を添加した後、冷水バスで冷却し、液面が軽く泡立つまで減圧し、アルゴンで常圧に戻した。再び、減圧した後、一酸化炭素を封入し常圧に戻し、一酸化炭素を断続的に導入しながら11～26℃で4時間攪拌した。高速液体クロマトグラフィー分析（以下、HPLC分析ともいう）ではBNDE混合物（BNDE及びBNDE-1）は消失していた。一酸化炭素を除去し、セライトろ過で不溶物を除去した後、減圧下濃縮した。得られた濃縮残渣にクロロホルム10.8 Lを加え、1時間攪拌した後、不溶物をセライトろ過でろ別した。クロロホルム4.8 Lを用いて同様の作業を2回行ない、クロロホルム溶液23.3 kgを得た。GC分析の結果、この溶液はDNME 482 gを含んでいた。収率は29.8%であ

った。

[0199] 実施例8 DNMEの合成

10 L フラスコへメタノール4.2 Lを仕込み、 CuCl_2 1.37 kg (10.2 mmol)、10重量%Pd/C 19.8 g (Pd換算9.3 mmol; NEケムキャット製; 50重量%含水晶) およびトルエン706 gを添加した。

[0200] BNDE混合物198.0 g (純度99%、BNDE:BNDE-1=86:14 (モル比)、1.07 mmol)を添加し、トルエン96 gで洗い込んだ後、冷水バスで冷却し、液面が軽く泡立つまで減圧し、アルゴンで常圧に戻した。再び、減圧した後、一酸化炭素で常圧に戻し、一酸化炭素を断続的に導入しながら11~26℃で4時間攪拌した。HPLC分析ではBNDE混合物(BNDE及びBNDE-1)は消失していた。一酸化炭素を除去し、セライトろ過で不溶物を除去した後、減圧下濃縮した。得られた濃縮残渣にクロロホルム2.4 Lを加え、1時間攪拌した後、不溶物をセライトろ過でろ別した。クロロホルム1.5 Lを用いて同様の作業を2回行ない、クロロホルム溶液7.08 kgを得た。水1.4 L、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液1.4 Lで2回、飽和食塩水1.4 Lの順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別してクロロホルム溶液9.2 kgを得た。GC分析の結果、この溶液はDNME 249 g含んでいた。収率は50.4%であった。

[0201] 実施例9 DNMEの合成

0.3 L 4つ口フラスコに10重量%Pd/C 0.69 g (Pd換算0.32 mmol; NEケムキャット製; 50重量%含水晶)、 CuCl_2 44.2 g (329 mmol)を添加した。ここにMeOHを135 mL、トルエンを31 mL加え、 N_2 で0.5時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。次に、BNDE混合物6.35 g (純度99%、BNDE:BNDE-1=89:11 (モル比)、35.4 mmol)をトル

エン 12.0 mL に希釈し、シリンジポンプを使用して 20℃ から 30℃ で 2 時間で滴下した。同温度で 6 時間攪拌した。反応液の HPLC 分析を行った。DNME の収率は 78.9% であった。

[0202] 実施例 10 DNME の合成

0.3 L 4 口フラスコに 10 重量% Pd/C 0.70 g (Pd 換算 0.33 mmol; NE ケムキャット製; 50 重量% 含水晶)、CuCl₂ 44.4 g (330 mmol) を添加した。ここに MeOH を 70 mL、CHCl₃ を 18.5 mL 加え、N₂ で 0.5 時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。次に、BNDE 混合物 6.35 g (純度 99%、BNDE : BNDE-1 = 89 : 11 (モル比)、35.4 mmol) をトルエン 12 mL に希釈し、シリンジポンプを使用して 20℃ から 30℃ で 2 時間で滴下した。同温度で 6 時間攪拌した。反応液の HPLC 分析を行った。DNME の収率は 89.7% であった。

[0203] 実施例 11 DNME の合成

1.0 L 4 口フラスコに 10 重量% Pd/C 2.87 g (Pd 換算 1.35 mmol; NE ケムキャット製; 50 重量% 含水晶)、CuCl₂ 182.5 g (1.36 mmol) を添加した。ここに MeOH を 434 mL、CHCl₃ を 76 mL 加え、N₂ で 0.5 時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。次に、BNDE 混合物 27.4 g (純度 99%、BNDE : BNDE-1 = 82 : 18 (モル比)、141 mmol) を CHCl₃ 30 mL に希釈し、シリンジポンプを使用して 20℃ から 30℃ で 2 時間で滴下した。同温度で 6 時間攪拌した。反応液の HPLC 分析を行った。DNME の収率は 65.7% であった。

[0204] 実施例 12 DNME の合成

1.0 L セパラブルフラスコに 10 重量% Pd/C 2.86 g (Pd 換算 1.34 mmol; NE ケムキャット製; 50 重量% 含水晶)、CuCl₂ 1

83. 2 g (1.36 mmol) を添加した。ここに MeOH を 443 mL、CHCl₃ を 77 mL 加え、Ar で 0.5 時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温 (25℃) で 2 時間撹拌した (前処理)。フラスコ内を減圧 (脱気) し、再度 CO を封入した。次に、BNDE 混合物 27.5 g (純度 99%、BNDE : BNDE-1 = 82 : 18 (モル比)、141 mmol) を CHCl₃ 29 mL に希釈し、シリンジポンプを使用して 20℃ から 30℃ で 2 時間で滴下した。同温度で 6 時間撹拌した。反応液の HPLC 分析を行った。DNME の収率は 90.5% であった。

[0205] 実施例 13 DNME の合成

1. 0 L セパラブルフラスコに PdCl₂O. 126 g (0.71 mmol)、CuCl₂ 182.9 g (1.36 mmol) を添加した。ここに MeOH を 452 mL、CHCl₃ を 77 mL 加え、N₂ で 0.5 時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温で 2 時間撹拌した (前処理)。フラスコ内を減圧し、再度一酸化炭素の封入を行った。次に、BNDE 混合物 27.2 g (純度 99%、BNDE : BNDE-1 = 82 : 18 (モル比)、140 mmol) を CHCl₃ 28 mL に希釈し、シリンジポンプを使用して 20℃ から 30℃ で 2 時間で滴下した。同温度で 6 時間撹拌した。反応液の HPLC 分析を行った。DNME の収率は 85.0% であった。

[0206] 実施例 14 DNME の合成

1. 0 L セパラブルフラスコに PdCl₂O. 023 g (0.13 mmol)、CuCl₂ 187.0 g (1.39 mmol) を添加した。ここに MeOH を 451.3 mL、CHCl₃ を 77.2 mL 加え、N₂ で 0.5 時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温で 2 時間撹拌した (前処理)。その後、同様の操作 (系内の減圧、一酸化炭素の封入、反

応液の攪拌)を2回行い、計3回の前処理を行なった。フラスコ内を減圧し、再度一酸化炭素の封入を行い、BNDE混合物27.7g(純度99%、BNDE:BNDE-1=82:18(モル比)、141mmol)をCHCl₃26.3mLに希釈し、シリンジポンプを使用して20℃から30℃で8時間で滴下した。同温度で3時間攪拌した。反応液のHPLC分析を行った。DNMEの収率は85.6%であった。

[0207] 実施例15 DNMEの合成

1. 0LセパラブルフラスコにPdCl₂O.062g(0.35mmol)、CuCl₂233.8g(1.74mmol)を添加した。ここにMeOHを454mL、CHCl₃を81.4mL加え、N₂で0.5時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温で2時間攪拌した(前処理)。その後、同様の操作(系内の減圧、一酸化炭素の封入、反応液の攪拌)を2回行い、計3回の前処理を行なった。フラスコ内を減圧し、再度一酸化炭素の封入を行い、BNDE混合物27.3g(純度99%、BNDE:BNDE-1=82:18(モル比)、139mmol)をCHCl₃20.0mLに希釈し、シリンジポンプを使用して20℃から30℃で8時間で滴下した。同温度で3時間攪拌した。反応液のHPLC分析を行った。DNMEの収率は94.3%であった。

[0208] 実施例16 DNMEの合成

1. 0LセパラブルフラスコにPdCl₂O.067g(0.38mmol)、CuCl₂139.6g(1.04mmol)を添加した。ここにMeOHを465mL、CHCl₃を102mL加え、N₂で0.5時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温で2時間攪拌した(前処理)。その後、同様の操作(系内の減圧、一酸化炭素の封入、反応液の攪拌)を2回行い、計3回の前処理を行なった。フラスコ内を減圧し、再度一酸化炭素の封入を行い、BNDE混合物27.1g(純度93%、BND

E : BNDE-1 = 79 : 21 (モル比)、126 mmol) を CHCl_3 26 mL に希釈し、シリンジポンプを使用して 20℃ から 30℃ で 8 時間で滴下した。同温度で 3 時間攪拌した。反応液の HPLC 分析を行った。DNME の収率は 94.3% であった。

[0209] 実施例 17 DNME の合成

1. 0 L セパラブルフラスコに PdCl_2O 0.067 g (0.38 mmol)、 CuCl_2 139.6 g (1.04 mmol) を添加した。ここに MeOH を 465 mL、 CHCl_3 を 102 mL、オルトギ酸トリメチル 18 g (171 mmol) を加え、 N_2 で 0.5 時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。BNDE 混合物 27.0 g (純度 93%、BNDE : BNDE-1 = 79 : 21 (モル比)、125 mmol) を CHCl_3 25 mL に希釈し、シリンジポンプを使用して 20℃ から 30℃ で 8 時間で滴下した。同温度で 3 時間攪拌した。反応液の HPLC 分析を行った。DNME 収率 91.5% であった。

[0210] 実施例 18 DNME の合成

1. 0 L セパラブルフラスコに PdCl_2O 0.061 g (0.35 mmol)、 CuCl_2 233.5 g (1.74 mmol) を添加した。ここに MeOH を 440 mL、 CHCl_3 を 77 mL 加え、 N_2 で 0.5 時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温で 2 時間攪拌した (前処理)。その後、同様の操作 (系内の減圧、一酸化炭素の封入、反応液の攪拌) を 2 回行い、計 3 回の前処理を行なった。フラスコ内を減圧し、再度一酸化炭素の封入を行い、BNDE 混合物 27.5 g (純度 83.0%、BNDE : BNDE-1 = 78 : 22 (モル比)、112.5 mmol) を CHCl_3 25.5 mL に希釈し、シリンジポンプを使用して 20℃ から 30℃ で 8 時間で滴下した。同温度で 3 時間攪拌した。

[0211] 反応後に一酸化炭素を除去し、減圧濃縮した後、 CHCl_3 655 g を添加

してさらに減圧濃縮を行い、減圧下MeOHとCHCl₃の溶媒置換を行なった。不溶物をろ別して、ろ物をCHCl₃ 655 gで洗浄し、ろ液と洗浄液を合わせた。有機層中のDNMEを分析したところ、DNMEが38.2 g含まれていた。収率は86.1%であった。液容量が約半量になるまで減圧濃縮し、7重量%炭酸水素ナトリウム水溶液330 gの中に滴下した。懸濁液中にセライト55 gを加えて攪拌し、不溶物をろ別した後、ろ物をCHCl₃で洗浄して、ろ液と洗浄液を合わせた。分液後にCHCl₃層を7重量%炭酸水素ナトリウム水溶液330 gで2回洗浄し、さらにCHCl₃層を水330 gで3回洗浄した。得られた有機層にMgSO₄ 2.7 gを添加した後攪拌し、ろ過した。さらに活性炭2.7 gを添加して攪拌し、ろ過した。

[0212] 減圧濃縮により完全に溶媒を除去し、トルエン68.8 gを加えて、100℃まで昇温させた。続いてヘプタン82.5 gを添加した後、20℃で攪拌して、結晶を熟成した。ろ過、乾燥を行ない、白色固体としてDNME 36.3 g (NMR定量による純度97.5重量%; BNDE基準の収率79.8%)を得た。また、この生成物にDNME以外の立体異性体は含まれていなかった。

[0213] 実施例19 DNMEの合成

1.0 LセパラブルフラスコにPdCl₂O.064 g (0.36 mmol)、CuCl₂ 233.4 g (1.74 mmol)を添加した。ここにMeOHを441 mL、CHCl₃を77 mL加え、N₂で0.5時間バブリングを行った。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温で2時間攪拌した(前処理)。その後、同様の操作(系内の減圧、一酸化炭素の封入、反応液の攪拌)を2回行い、計3回の前処理を行なった。フラスコ内を減圧し、再度一酸化炭素の封入を行い、BNDE混合物27.2 g (純度98.4%、BNDE:BNDE-1=52:48 (モル比)、88.0 mmol)をCHCl₃ 25.8 mLに希釈し、シリンジポンプを使用して20℃から30℃で8時間で滴下した。同温度で3時間攪拌した。

[0214] 反応後に一酸化炭素を除去し、減圧濃縮した後、 CHCl_3 641 g を添加してさらに減圧濃縮を行い、減圧下 MeOH と CHCl_3 の溶媒置換を行なった。不溶物をろ別して、ろ物を CHCl_3 641 g で洗浄し、ろ液と洗浄液を合わせた。有機層中の DNME を分析したところ、DNME が 27.9 g 含まれていた。収率は 80.4 % であった。液容量が約半量になるまで減圧濃縮し、7 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 334 g の中に滴下した。懸濁液中にセライト 55 g を加えて攪拌し、不溶物をろ別した後、ろ物を CHCl_3 で洗浄して、ろ液と洗浄液を合わせた。分液後に CHCl_3 層を 7 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 334 g で 2 回洗浄し、さらに CHCl_3 層を水 334 g で 3 回洗浄した。得られた有機層に MgSO_4 2.7 g を添加し、攪拌し、ろ過した。さらに活性炭 2.7 g を添加し攪拌し、ろ過した。

[0215] 減圧濃縮により完全に溶媒を除去し、トルエン 67.0 g を加えて、10 °C まで昇温させた。続いてヘプタン 79.5 g を添加した後、20 °C で攪拌して、結晶を熟成した。ろ過、乾燥を行ない、白色固体として DNME 27.7 g (NMR 定量による純度 99.1 重量%; BNDE 基準の収率 79.1 %) を得た。また、この生成物に DNME 以外の立体異性体はほとんど含まれていなかった。

[0216] 実施例 20 DNEE の合成

2 L ガラス製フラスコに PdCl_2 51.7 mg (0.29 mmol)、 CuCl_2 195.1 g (1451 mmol) を添加した。ここに EtOH (エタノール) を 455 mL、オルトギ酸トリエチル 21.5 g (145.1 mmol) を加えた。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。BNDE 混合物 23.0 g (純度 98.7%、BNDE : BNDE-1 = 83 : 17 (モル比)、118.9 mmol) を EtOH 24.7 mL に希釈し、シリンジポンプを使用して 8 時間で滴下した。25 °C で 15 時間攪拌した。

[0217] 反応後に一酸化炭素を除去し、減圧濃縮した後、トルエン 546 g を添加してさらに減圧濃縮を行い、減圧下 EtOH とトルエンの溶媒置換を行なっ

た。不溶物をろ別して、ろ物をトルエン 546 g で洗浄し、ろ液と洗浄液を合わせた。有機層中の DNEE を分析したところ、DNEE が 49.2 g 含まれていた。収率は 91.9 % であった。液容量が約半量になるまで減圧濃縮し、7 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 276 g の中に滴下した。懸濁液中にセライト 46 g を加えて攪拌し、不溶物をろ別した後、ろ物をトルエンで洗浄して、ろ液と洗浄液を合わせた。分液後にトルエン層を 7 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 276 g で 2 回洗浄し、さらにトルエン層を水 276 g で 3 回洗浄した。得られた有機層に $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.3 g を添加して攪拌した。さらに活性炭 2.3 g を添加して攪拌し、ろ過した。

[0218] 減圧濃縮により完全に溶媒を除去し、トルエン 39.4 g を加えて、90 °C まで昇温させた。続いてヘプタン 477 g を添加した後、0 °C で攪拌して、結晶を熟成した。ろ過、乾燥を行ない、白色固体として DNEE 46.7 g (NMR 定量による純度 99.4 重量%; BNDE 基準の収率 86.7 %) を得た。また、この生成物に DNEE 以外の立体異性体は含まれていなかった。

[0219] <工程 3>

実施例 21 DND A の合成

10 L の GL 反応釜をアルゴンガスで置換し、DNME 255 g (HPLC 分析による純度 99.9 %、646.5 mmol)、ギ酸 3.9 kg、パラトルエンスルホン酸一水和物 2.45 g (12.9 mmol) を加え、内温 89 °C ~ 92 °C で加熱攪拌した。その間、反応の進行とともに副生するギ酸メチルを除去した。15 時間で反応を終了した。その後、減圧下でギ酸を留去して固体を減圧乾燥させ、薄茶色固体として DND A 粗体 (I) 199 g が得られた。

[0220] 5 L の GL 反応釜をアルゴンガスで置換し、無水酢酸 3.0 kg、DND A 粗体 (I) 199 g を加え、内温 121 °C で加熱攪拌し、DND A 粗体 (I) を完全に溶解させた。その後、20 °C まで冷却し、20 °C で 19 時間攪拌した。ろ過を行い、固体をトルエン 0.8 kg で洗浄し、得られた固体を

減圧乾燥させた。薄灰白色固体としてDNDA粗体(11) 59 g (NMR定量による純度89.6重量%、DNME基準の収率27.3%)が得られた。DNDA粗体(11)中には無水酢酸3.5重量%、酢酸1.0重量%が含まれていた。

[0221] 実施例22 DNDAの合成

500 mLガラス製フラスコをArで置換し、実施例18で得られたDNME 29.93 g (純度97.5%; 74.0 mmol)、ギ酸150 g、パラトルエンスルホン酸一水和物0.28 gを加え、内温95℃から99℃で10時間加熱攪拌した。反応終了後に減圧濃縮してギ酸を留去し、トルエン90.0 gによる共沸操作を2回実施し、ギ酸を完全に除去した。トルエン懸濁液をろ過して、固体をトルエンで洗浄し、減圧乾燥した。薄灰色固体としてDNDA粗体(1) 22.6 gを得た。

[0222] 500 mLガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、無水酢酸400 g、DNDA粗体(1) 20.0 gを加え、内温125~129℃で加熱攪拌し、固体を完全に溶解させた。その後、減圧濃縮して溶媒を340 g留去した。100℃に加熱攪拌しながらトルエン360 gを添加し、25℃で攪拌を行った。ろ過を行い、固体をトルエンで洗浄し、ろ物を減圧乾燥させ、灰白色固体としてDNDA粗体(11) 18.7 gを得た。

[0223] ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、N,N-ジメチルアセトアミド300 gを入れて、先ほど得られたDNDA粗体(11) 17.1 gを加え、内温50-60℃で加熱攪拌し、固体を完全に溶解させた。その後、活性炭(白鷺A) 0.8 gを添加し、同温度で攪拌した。ろ過を行い、ろ物をN,N-ジメチルアセトアミド17.1 gで洗浄し、ろ液と洗浄液を合わせて減圧濃縮して溶媒を222 g留去した。得られた懸濁液を100℃で加熱攪拌しながらトルエン257 gとヘプタン86 gからなる溶液を添加し、25℃で攪拌を行った。ろ過を行い、固体をトルエンで洗浄し、ろ物を減圧乾燥させた。白色固体としてDNDA 15.5 g (NMRによる定量による純度99.7重量%; 工程収率85.4%)を得た。取得したDNDA中にN

， N－ジメチルアセトアミドが 0.3 重量%含まれていた。

[0224] D N D A の物性値は以下であった。

[0225] 融点； 313℃

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, σ (ppm))； 0.87 (d, $J=13\text{ Hz}$, 1H), 1.15 (d, $J=11\text{ Hz}$, 1H), 1.38 (d, $J=11\text{ Hz}$, 1H), 1.49 (d, $J=13\text{ Hz}$, 1H), 2.02 (s, 2H), 2.67 (s, 2H), 2.73 (s, 2H), 2.96 (d, $J=14\text{ Hz}$, 2H), 3.24 (d, $J=14\text{ Hz}$, 2H)

CI-MS (m/z)； 303 ($M+1$)

[0226] 実施例 23 D N D A の合成

500 mL ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、DNME 24.8 g (純度 99.1 重量%； 62.3 mmol)、ギ酸 74 g、パラトルエンスルホン酸一水和物 0.23 g を加え、内温 95℃ から 99℃ で 10 時間加熱攪拌した。反応終了後に減圧濃縮してギ酸を留去し、トルエン 74.4 g による共沸操作を 2 回実施し、ギ酸を完全に除去した。トルエン懸濁液をろ過して、固体をトルエンで洗浄し、減圧乾燥した。薄灰色固体として D N D A 粗体 (I) 18.8 g を得た。

[0227] 500 mL ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、無水酢酸 353 g、D N D A 粗体 (I) 17.7 g を加え、内温 125～129℃ で加熱攪拌し、固体を完全に溶解させた。その後、減圧濃縮して溶媒を 283 g 留去した。100℃ に加熱攪拌しながらトルエン 317 g を添加し、25℃ で攪拌を行った。ろ過を行い、固体をトルエンで洗浄し、ろ物を減圧乾燥させ、灰白色固体として D N D A 粗体 (II) 17.6 g を得た。

[0228] ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、N，N－ジメチルアセトアミド 240 g を入れて、先ほど得られた D N D A 粗体 (II) 16.0 g を加え、内温 50～60℃ で加熱攪拌し、固体を完全に溶解させた。その後、活性炭 0.8 g を添加し、同温度で攪拌した。ろ過を行い、ろ物を N，N－ジメチルアセトアミド 17.1 g で洗浄し、ろ液と洗浄液を合わせて減圧濃縮

して溶媒を216.4 g 留去した。得られた懸濁液を100℃で加熱攪拌しながらトルエン239 g とヘプタン80.6 g からなる溶液を添加し、25℃で攪拌を行った。ろ過を行い、固体をトルエンで洗浄し、ろ物を減圧乾燥させた。白色固体としてDNDA 14.4 g (NMRによる定量による純度99.3重量%; DNME基準の収率88.7%)を得た。取得したDNDA中にN,N-ジメチルアセトアミドが0.3重量%含まれていた。

[0229] 実施例24 DNDAの合成

500 mL ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、DNME 72 g (純度99.1%; 180.9 mmol)、ギ酸360 g、パラトルエンスルホン酸一水和物0.69 g (3.6 mmol)を加え、内温95℃から100℃で8時間加熱攪拌した。反応終了後に減圧濃縮してギ酸を留去し、トルエン144 g による共沸操作を2回実施し、ギ酸を完全に除去した。トルエン懸濁液をろ過して、固体をトルエン72 g で洗浄し、減圧乾燥した。薄灰色固体としてDNDA粗体(I) 53.4 gを得た。

[0230] ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、N,N-ジメチルアセトアミド375 gを入れて、先ほど得られたDNDA粗体(I) 25 gを加え、内温50~60℃で加熱攪拌し、固体を完全に溶解させた。その後、活性炭1.3 gを添加し、同温度で攪拌した。ろ過を行い、ろ物をN,N-ジメチルアセトアミド17.1 gで洗浄し、ろ液と洗浄液を合わせて減圧濃縮して溶媒を216.4 g 留去した。得られた懸濁液を100℃で加熱攪拌しながらトルエン239 g とヘプタン80.6 g からなる溶液を添加し、25℃で攪拌を行った。ろ過を行い、固体をトルエンで洗浄し、ろ物を減圧乾燥させた。白色固体としてDNDA 19.2 g (NMRによる定量による純度99.3重量%; DNME基準の収率74.6%)を得た。取得したDNDA中にN,N-ジメチルアセトアミドが0.6重量%含まれていた。

[0231] 実施例25 DNDAの合成

500 mL ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、DNME 39.7 g (純度98.5%; 99.2 mmol)、ギ酸200 g、パラトルエンス

ルホン酸一水和物 0.39 g (2.05 mmol) を加え、内温 95℃ から 99℃ で 11 時間加熱攪拌した。反応終了後に減圧濃縮してギ酸を留去し、トルエン 84 g による共沸操作を 2 回実施し、ギ酸を完全に除去した。トルエン懸濁液をろ過して、固体をトルエンで洗浄し、減圧乾燥した。薄灰色固体として DND A 粗体 (I) 29.3 g を得た。

[0232] 500 mL ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、無水酢酸 320 g、DND A 粗体 (I) 16.02 g を加え、内温 125～129℃ で加熱攪拌し、固体を完全に溶解させた。その後、減圧濃縮して溶媒を 272 g 留去した。100℃ に加熱攪拌しながらトルエン 289 g を添加し、25℃ で攪拌を行った。ろ過を行い、固体をトルエンで洗浄し、ろ物を減圧乾燥させ、灰白色固体として DND A 粗体 (II) 13.82 g を得た。

[0233] ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、N-メチルピロリドン 150 g を入れて、先ほど得られた DND A 粗体 (II) 10.0 g を加え、内温 50～60℃ で加熱攪拌し、固体を完全に溶解させた。その後、活性炭 0.5 g を添加し、同温度で攪拌した。ろ過を行い、ろ物を N-メチルピロリドン 10 g で洗浄し、ろ液と洗浄液を合わせて減圧濃縮して溶媒を 131 g 留去した。得られた懸濁液を 100℃ で加熱攪拌しながらトルエン 100 g とヘプタン 50 g からなる溶液を添加し、25℃ で攪拌を行った。ろ過を行い、固体をトルエンで洗浄し、ろ物を減圧乾燥させた。白色固体として DND A 9.36 g (NMR による定量による純度 98.3 重量%; DNME 基準の収率 88.7%) を得た。取得した DND A は N-メチルピロリドンを 0.9% 含んでいた。

[0234] 実施例 26 DND A の合成

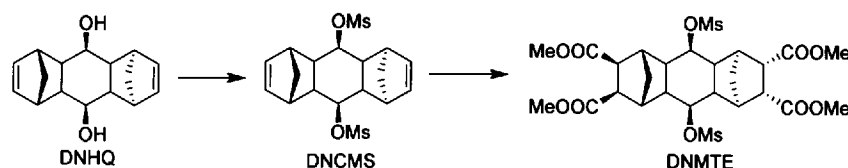
200 mL ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、DNEE 19.0 g (純度 99.4 重量%; 41.9 mmol)、ギ酸 95 g、メタンスルホン酸 82.5 mg を加え、内温 95℃ から 99℃ で 16 時間加熱攪拌した。反応終了後に減圧濃縮してギ酸を留去し、トルエン 38 g による共沸操作を 3 回実施し、ギ酸を完全に除去した。トルエン懸濁液をろ過して、固体をトル

エンで洗浄し、減圧乾燥した。薄灰色固体としてDNDA粗体(1) 12.3 gを得た。

[0235] 200 mL ガラス製フラスコをアルゴンガスで置換し、N-メチルピロリドン165 gを入れて、先ほど得られたDNDA粗体(1) 11.0 gを加えて内温50℃～60℃で加熱攪拌し、固体を完全に溶解させた。その後、活性炭0.5 gを添加し、同温度で攪拌した。ろ過を行ない、ろ物をN-メチルピロリドンで洗浄し、ろ液と洗浄液を合わせて減圧濃縮して溶媒を132.5 g留去した。得られた懸濁液を60℃で加熱攪拌しながらジイソプロピルエーテル110 gとヘプタン50 gからなる溶液を添加し、20℃で攪拌を行なった。ろ過を行ない、固体をヘプタンで洗浄し、ろ物を減圧乾燥させた。白色固体としてDNDA 10.7 g (NMR定量による純度98.5重量%; DNEE基準の収率93.0%)を得た。取得したDNDA中にはN-メチルピロリドンが1.4重量%含まれていた。

[0236] 実施例27 DNCMS及びDNMTEの合成

[0237] [化60]



[0238] J. Chin. Chem. Soc. 1998, 45, 799に記載の方法を参照して、(1R, 4S, 5S, 8R)-1, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9a, 10a-オクタヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノアントラセン-9, 10-ジオンと水素化ホウ素ナトリウムとの反応で、(1R, 4S, 5S, 8R, 9S, 10R)-1, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a, 10, 10a-デカヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノアントラセン-9, 10-ジオール(DNHQ)を合成した。

[0239] (DNCMSの合成)

容量5 Lの反応容器に、DNHQ 87.0 g (356 mmol)、N,N-ジメチルアミノピリジン4.3 g (35.2 mmol)、ピリジン174

0 gを加え、温度5℃まで冷却した。そして、メシルクロリド87.0 g (760 mmol)を20分間かけて滴下した後、温度25℃まで昇温させ、同温度で9時間反応させた。続いて、イオン交換水2500 gを滴下し、析出した白色固体をろ過した。得られた白色固体を10重量%塩酸200 mL、10重量%炭酸水素ナトリウム水溶液200 mL、さらにイオン交換水200 mLで5回洗浄を行い、真空乾燥した。得られた白色固体128.9 gを酢酸エチル2800 gに溶解させ、無水硫酸マグネシウム35 gで乾燥(脱水)させた。続いて、この酢酸エチル溶液をシリカゲルカラムに通し、溶媒をエバポレーターにて留去して、白色固体として(1R, 4S, 5S, 8R, 9S, 10R)-1, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a, 10, 10a-デカヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノアントラセン-9, 10-ジイル ジメタンスルホネート(DNCMS)124.5 gを得た(¹H-NMR分析による純度99重量%、収率87.4%)。

[0240] DNCMSの物性値は以下であった。

[0241] ¹H-NMR (DMSO-d₆, σ (ppm)) ; 1.18 (d, J=8.3 Hz, 1H), 1.32 (d, J=8.2 Hz, 1H), 1.39-1.42 (m, 2H), 2.00-2.15 (m, 2H), 2.81 (s, 2H), 2.85-2.90 (m, 2H), 2.97 (s, 2H), 3.22 (s, 6H), 4.10-4.20 (m, 2H), 6.23 (s, 2H), 6.27 (s, 2H)

CI-MS (m/z) ; 401 (M+1)

[0242] (DNMTEの合成)

容量1 Lの反応容器に、メタノール364 g、クロロホルム62 g、塩化銅(II)136 g (1011 mmol)、塩化パラジウム6 g (33.7 mmol)を入れて、攪拌した。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温で2時間攪拌した(前処理)。その後、同様の操作(系内の減圧、一酸化炭素の封入、反応液の攪拌)を2回行い、計3回の前処理を行なった。フ

ラスコ内を減圧し、再度一酸化炭素の封入を行い、クロロホルム 178 g に溶解した DNCMS 27 g (67.3 mmol) の溶液を 3 時間かけて滴下し、4 時間反応させた。次いで、系内の雰囲気を一酸化炭素からアルゴンに置換した後、反応混合物から溶媒を留去し、クロロホルム 621 g を添加した。同様の操作をさらに 2 回繰り返した。そして、得られた茶緑色の懸濁液から不溶物をろ過で除去した。得られた溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 324 g で 3 回洗浄し、さらに精製水 324 g で 3 回洗浄した後、有機層に無水硫酸マグネシウム 2.7 g を入れて攪拌した後、活性炭 2.7 g を入れて攪拌し、ろ過した。そして、得られた溶液を減圧濃縮し、白色固体 51 g を得た。次いで、シリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル＝10：1（容量比））による精製を行い、白色固体として（1R, 2R, 3S, 4S, 5S, 6S, 7R, 8R, 9S, 10R）-9, 10-ビス（（メチルスルホニル）オキシ）テトラデカヒドロ-1, 4：5, 8-ジメタノアントラセン-2, 3, 6, 7-テトラカルボキシレート（DNMTE）27 g を得た（HPLC 分析による純度 97.1 重量%、収率 64.4%）。

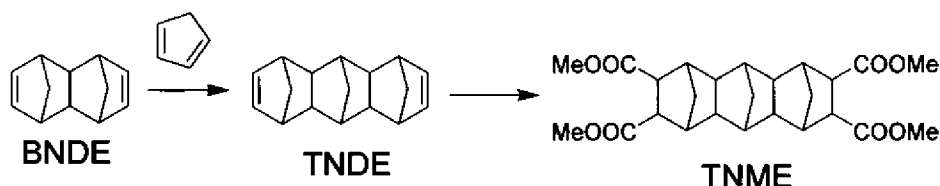
[0243] DNMTE の物性値は以下であった。

[0244] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , σ (ppm)) ; 1.49 (d, $J=10\text{ Hz}$, 2H), 2.31 (d, $J=10\text{ Hz}$, 2H), 2.62–2.67 (m, 2H), 2.69 (s, 2H), 2.87 (s, 4H), 3.06 (s, 6H), 3.19 (s, 2H), 3.32 (s, 2H), 3.64 (s, 6H), 3.66 (s, 6H), 4.98–5.12 (m, 2H)

CI-MS (m/z) ; 637 ($M+1$)

[0245] 実施例 28 TNME の合成

[0246] [化61]



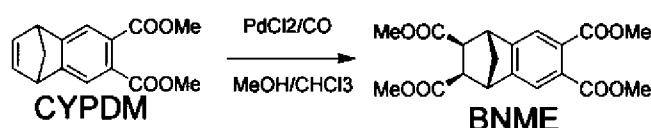
[0247] 容量200 mLのオートクレーブに、BNDE 120 g (755.75 mmol)、ジシクロペンタジエン10 g (75.86 mmol)を仕込んだ。系内を窒素置換した後、温度180～185℃で8時間反応させた。反応終了後、薄茶液体127.5 gを得た。温度87℃、塔頂温度73℃、真空度1.5 kPa～0.5 kPaの条件下、減圧蒸留を行ない、BNDEを含む留分を除去した。残渣29.3 gにトルエン41.2 gを入れ、温度56℃まで昇温して、完全に溶解させた。次いで、同温度でメタノール297 gを添加した後、50℃に冷却したところ、上層に白色懸濁液、下層に黄色油分の二層系が得られた。上層の白色懸濁液を取り出し、減圧濃縮して、白色固体として1, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a, 10, 10a-デカヒドロー1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン(TNDE) 24.03 gを得た(GC分析による純度94.8重量%(異性体比31:68:1)、収率14.2%)。

[0248] 容量1 Lの反応容器に、メタノール299 g、クロロホルム50 g、塩化銅(II) 200 g (1.48 mmol)、塩化パラジウム351 mg (1.98 mmol)を入れて、攪拌した。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温で2時間攪拌した(前処理)。その後、同様の操作(系内の減圧、一酸化炭素の封入、反応液の攪拌)を2回行い、計3回の前処理を行なった。フラスコ内を減圧し、再度一酸化炭素の封入を行い、クロロホルム92 gに溶解したTNDE 22 g (93.9 mmol)の溶液を6.5時間かけて滴下し、20時間反応させた。系内の雰囲気を一酸化炭素からアルゴンに置換した後、反応混合物から溶媒を留去し、クロロホルム506 gを添加した。同様の操作をさらに2回繰り返した。そして、茶緑色の懸濁液から不溶物をろ過で除去した。得られた溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液269 gで3回洗浄し、さらに精製水269 gで3回洗浄した後、有機層に無水硫酸マグネシウム2.2 gを入れて攪拌した後、活性炭2.2 gを入れて攪拌し、ろ過した。そして、溶液をろ過した後に減圧濃縮し、茶色固体46.63

gを得た。次いで、再結晶（溶媒比；トルエン：ヘプタン＝1：1.6（重量比））による精製、シリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル：クロロホルム＝10：1：1（容量比））による精製を行い、白色固体としてテトラメチル テトラデカヒドロ－1,4：5,8：9,10－トリメタノアントラセン－2,3,6,7－テトラカルボキシレート（TNME）18.39 gを得た（HPLC分析による純度97重量%、収率41.3%）。

[0249] 実施例29 BNMEの合成

[0250] [化62]



[0251] Can. J. Chem. 1975, 53, 256に記載の方法を参照して、ジメチル1,4,5,8－テトラヒドロ－1,4－メタノナフタレン－6,7－ジカルボキシレートの2,3－ジクロロ－5,6－ジシアノー-p-ベンゾキノンによる酸化反応で、ジメチル1,4－ジヒドロ－1,4－メタノナフタレン－6,7－ジカルボキシレート（CYPDM）を合成した。

[0252] 容量500 mLの反応容器に、メタノール135 g、クロロホルム41 g、塩化銅（II）52 g（387 mmol）、塩化パラジウム14 mg（0.08 mmol）を入れた。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温で2時間攪拌した（前処理）。その後、同様の操作（系内の減圧、一酸化炭素の封入、反応液の攪拌）を2回行い、計3回の前処理を行なった。フラスコ内を減圧し、再度一酸化炭素の封入を行い、クロロホルム66 gに溶解したCYPDM20 g（76.7 mmol）の溶液を6時間かけて滴下し、室温で3時間反応させた。次いで、系内の雰囲気を一酸化炭素からアルゴンに置換した後、反応混合物から溶媒を留去し、クロロホルム300 gを添加した。さらに減圧濃縮して溶媒を留去し、クロロホルム300 gを添加した。

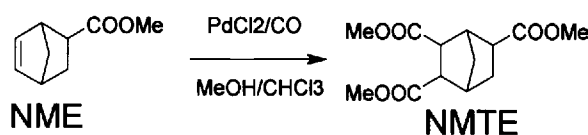
そして、得られた茶緑色の懸濁液から不溶物をろ過で除去した。得られた溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 240 g で 3 回洗浄し、さらに精製水 240 g で 3 回洗浄した後、有機層に無水硫酸マグネシウム 4 g を入れて攪拌した後、活性炭 2 g を入れて攪拌し、ろ過した。そして、溶液をろ過した後、減圧濃縮し、薄茶色固体 26.7 g を得た。次いで、シリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル＝15：1（重量比））による精製、続いて再結晶（溶媒比；トルエン／ヘプタン＝2.5：1（容量比））による精製を行い、白色固体としてテトラメチル（1R, 2S, 3R, 4S）-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボキシレート（BNME）22.4 g を得た（HPLC 分析による純度 94.8 重量%、収率 67.5%）。

[0253] BNME の物性値は以下であった。

[0254] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , σ (ppm)) ; 1.89 (d, $J=10\text{ Hz}$, 1H), 2.54 (d, $J=10\text{ Hz}$, 1H), 2.74 (d, $J=2.0\text{ Hz}$, 2H), 3.67 (t, $J=2.0\text{ Hz}$, 2H), 3.70 (s, 6H), 3.89 (s, 6H), 7.57 (s, 2H)
 CI-MS (m/z) ; 377 ($M+1$)

[0255] 実施例 30 NMTE の合成

[0256] [化63]



容量 2 L の反応容器に、メタノール 730 g、クロロホルム 221 g、塩化銅 (II) 190.3 g (1.42 mmol)、塩化パラジウム 12.5 g (70.5 mmol)、オルトギ酸メチル 37.5 g (624.5 mmol) を入れた。次に、ダイヤフラムポンプで液面が軽く泡立つまで減圧し、一酸化炭素を封入して系内を一酸化炭素でガス置換した。室温で 2 時間攪拌した（前処理）。その後、同様の操作（系内の減圧、一酸化炭素の封入、反応

液の攪拌)を2回行い、計3回の前処理を行なった。フラスコ内を減圧し、再度一酸化炭素の封入を行い、クロロホルム76gに溶解したメチルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート(NME)54g(354.8mmol)の溶液を4時間かけて滴下し、室温で1時間反応させた。次いで、系内の雰囲気を一酸化炭素からアルゴンに置換した後、反応混合物から溶媒を留去し、クロロホルム1140gを添加した。さらに減圧濃縮して溶媒を留去し、クロロホルム1140gを添加した。そして、得られた茶緑色の懸濁液から不溶物をろ過で除去した。得られた溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液648gで3回洗浄し、さらに精製水240gで3回洗浄した後、有機層に無水硫酸マグネシウム11gを入れて攪拌した後、活性炭5.4gを入れて攪拌し、ろ過した。そして、溶液をろ過した後に減圧濃縮し、黄色液体98gを得た。次いで、178.6℃/1mmHgの条件で蒸留精製を行い、淡黄色オイルとしてトリメチルビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3, 5-トリカルボキシレート(NMTE)80.5gを得た(GC分析による純度95.8重量%、収率80.3%)。

産業上の利用可能性

[0257] 本発明は、脂環式テトラカルボン酸二無水物、及びエステル化合物の製造方法に関する。中でも、脂環式テトラカルボン酸二無水物は、ポリイミド製造用モノマーとして有用な化合物である。本発明において、温和な条件下、簡便な方法によって、DNDA等の脂環式テトラカルボン酸二無水物またはエステル化合物を高収率で製造出来る、工業的に好適な脂環式テトラカルボン酸二無水物またはエステル化合物を製造する方法を提供することが出来る。また、ポリイミドなど高分子製造用モノマーとして好適な脂環式テトラカルボン酸二無水物、及び、エステル化合物を提供することができる。さらに、ノルボルナジエンとシクロペンタジエンとからオレフィン化合物を得る工程1、及びオレフィン化合物とアルコール化合物と一酸化炭素とを反応させてエステル化合物を得る工程2において、立体異性体を完全に分離することなく、晶析により、工業的に好適な操作及び純度で、脂環式テト

ラカルボン酸二無水物を得ることができる。

請求の範囲

[請求項1]

下記式（１）で示されるノルボルナジエンと、下記式（２）で示されるシクロペンタジエンとを反応させ、下記式（３）で示されるオレフィン化合物を得る、工程１、

次いで、パラジウム化合物及び銅化合物の存在下、前記式（３）で示されるオレフィン化合物とアルコール化合物と一酸化炭素とを反応させ、下記式（４）で示されるエステル化合物を得る、工程２、及び

次いで、前記式（４）で示されるエステル化合物を酸の存在下、有機溶媒中で反応させて、下記式（５）で示される脂環式テトラカルボン酸二無水物を得る、工程３、

を含み、

前記工程２において、以下の２つの操作（Ａ）及び（Ｂ）のうち少なくとも１つを行うことを特徴とする、脂環式テトラカルボン酸二無水物の製造方法。

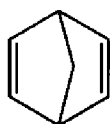
（Ａ）反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を混合した後、下記（Ｃ－２）の置換操作及び下記（Ｃ－１）の攪拌操作を順に行い、前記式（３）で示されるオレフィン化合物と混合させる。

（Ｂ）反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を混合した後、下記（Ｃ－２）の置換操作を行い、前記式（３）で示されるオレフィン化合物と混合させる。

（Ｃ－１）一酸化炭素の雰囲気下で攪拌する。

（Ｃ－２）反応容器を減圧した後、一酸化炭素ガスを封入するという操作を１回以上行う。

[化1]



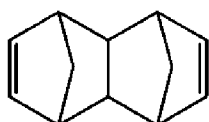
(1)

[化2]



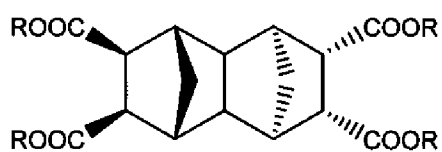
(2)

[化3]



(3)

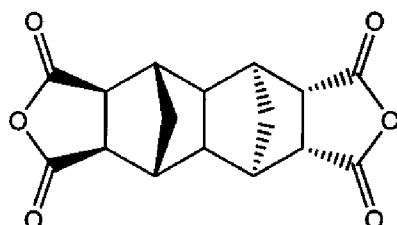
[化4]



(4)

(式中、R は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示す。)

[化5]

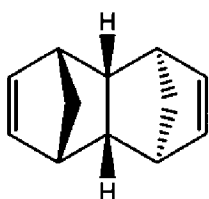


(5)

[請求項2]

前記工程 2 において、使用する前記式 (3) で示されるオレフィン化合物中における下記式 (6) で示される化合物の含量が 50 – 99 重量%である、請求項 1 記載の酸二無水物の製造方法。

[化6]



(6)

[請求項3]

前記工程 2 の操作 (A) 及び (B) において、オレフィン化合物と混合させる際に、パラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を含む混合物、またはパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化

合物、及びオルトエステル化合物を含む混合物に対して前記式（３）で示されるオレフィン化合物を滴下することを特徴とする請求項１～２のいずれか一項に記載の酸二無水物の製造方法。

[請求項４]

パラジウム化合物及び銅化合物の存在下、下記一般式（７）で示されるオレフィン化合物とアルコール化合物と一酸化炭素とを反応させ、下記一般式（７－１）で示されるエステル化合物を得る工程を含み、当該工程において、以下の２つの操作（Ａ）及び（Ｂ）のうち少なくとも１つを行うことを特徴とする、エステル化合物の製造方法。

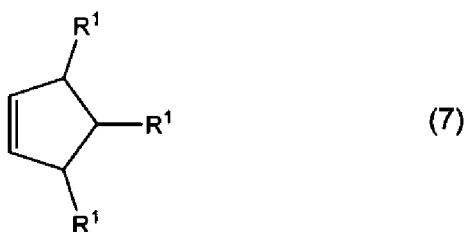
（Ａ）反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を混合した後、下記（Ｃ－２）の置換操作及び下記（Ｃ－１）の攪拌操作を順に行い、前記オレフィン化合物と混合させる。

（Ｂ）反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を混合した後、下記（Ｃ－２）の置換操作を行い、前記オレフィン化合物と混合させる。

（Ｃ－１）一酸化炭素の雰囲気下で攪拌する。

（Ｃ－２）反応容器を減圧した後、一酸化炭素ガスを封入するという操作を１回以上行う。

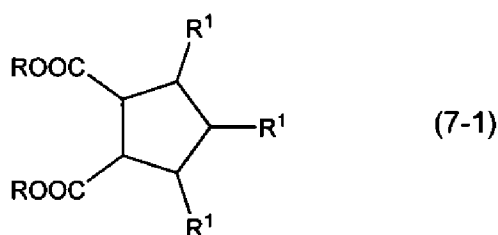
[化７]



（式中、R¹は、炭素数１～１５のアルキル基、又は炭素数１～１５のアルケニル基である。３つのR¹は互いに同一であっても異なってもよく、２つ以上のR¹が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に１つ又は複数の環を形成していてもよい。アルキル基上の水素原子は、炭素数１～５のアルケニル基、－COOR^aで示されるエステル基、炭素数６～１５のアリール基、－OR^bで示されるア

ルコキシ基、シアノ基、又は $-\text{OSO}_2\text{R}^c$ で示される基に置換していてもよく、アルキル基中の炭素原子がカルボニル基を形成していてもよい。このアリール基上の水素原子は、フェニル基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルケニル基に置換されていてもよい。また、 R^a 、 R^b 、 R^c は、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基である。）

[化8]



（式中、 R^1 は、前記と同義であり、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。）

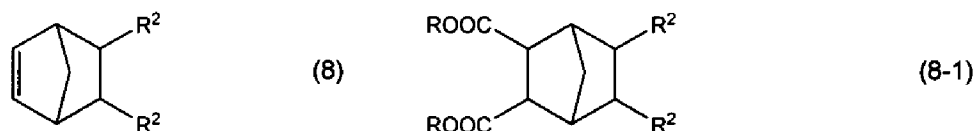
[請求項5]

前記操作（A）及び（B）において、オレフィン化合物と混合させる際に、パラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を含む混合物、またはパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を含む混合物に対して前記オレフィン化合物を滴下することを特徴とする請求項4に記載のエステル化合物の製造方法。

[請求項6]

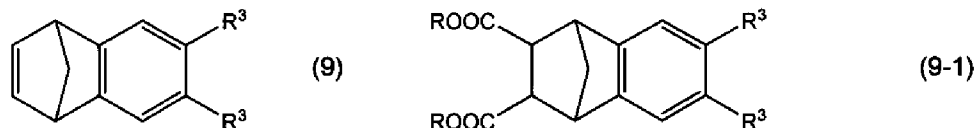
前記オレフィン化合物及びエステル化合物が、それぞれ、下記式（8）及び（8-1）、下記式（9）及び（9-1）、下記式（10）及び（10-1）、下記式（11）及び（11-1）、下記式（11-2）及び（11-3）、下記式（12）及び（12-1）、下記式（13）及び（13-1）、下記式（14）及び（14-1）、下記式（15）及び（15-1）、下記式（16）及び（16-1）、または下記式（17）及び（17-1）のいずれかで示される化合物である、請求項4～5のいずれか一項に記載のエステル化合物の製造方法。

[化9]



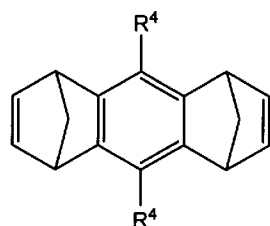
(式中、 R^2 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、 $-\text{COO}R^d$ で示されるエステル基、又はシアノ基である。アルキル基上の水素原子は、 $-\text{COO}R^a$ で示されるエステル基、又は炭素数6～10のアリール基に置換していてもよい。2つの R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。エステル基中の R^d 及び R^a は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化10]

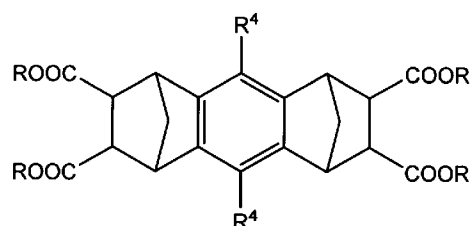


(式中、 R^3 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、シアノ基、又は $-\text{COO}R^d$ で示されるエステル基を示す。アルキル基上の水素原子は、 $-\text{COO}R^a$ で示されるエステル基、又は炭素数6～10のアリール基に置換していてもよい。2つの R^3 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。エステル基中の R^d 及び R^a は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化11]



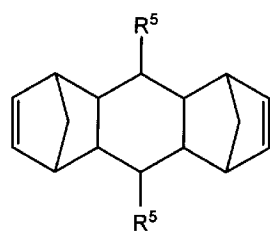
(10)



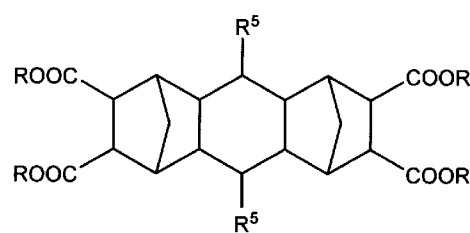
(10-1)

(式中、 R^4 は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。2つの R^4 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化12]



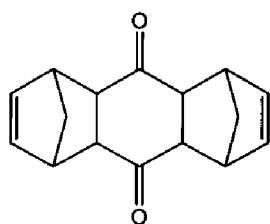
(11)



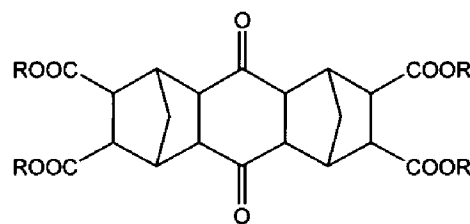
(11-1)

(式中、 R^5 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、 $-OR^b$ で示されるアルコキシ基、又は $-OSO_2R^c$ で示される基である。 R^b は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基、 R^c は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。2つの R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化13]



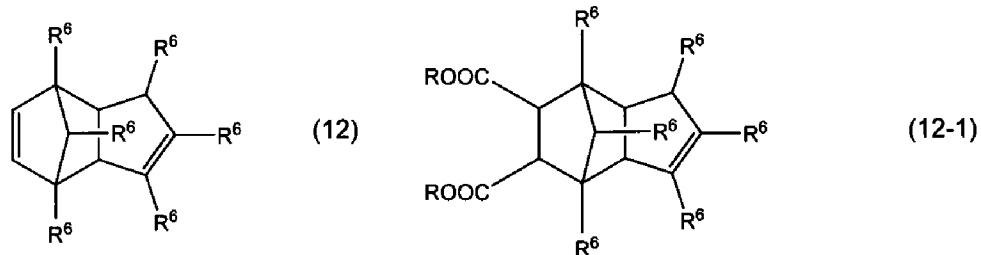
(11-2)



(11-3)

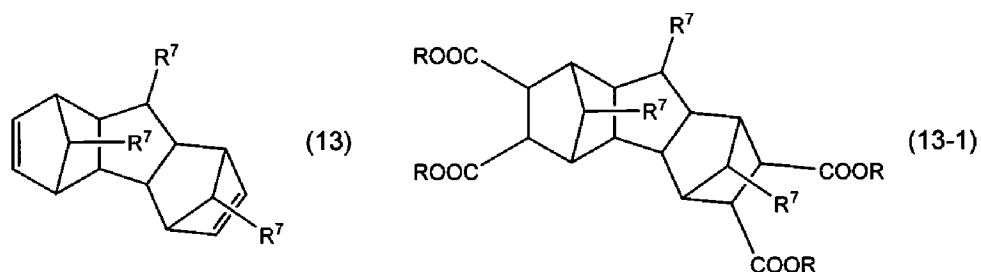
(式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化14]



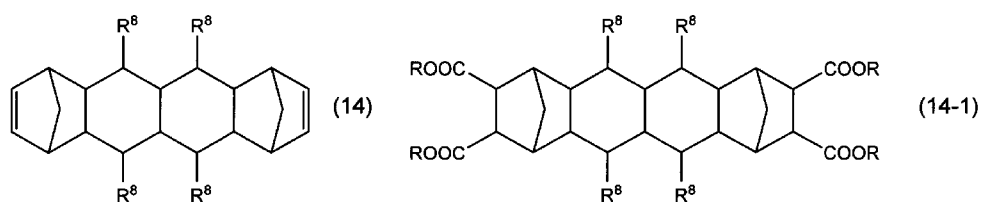
(式中、 R^6 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。6つの R^6 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^6 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化15]



(式中、 R^7 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。3つの R^7 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^7 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

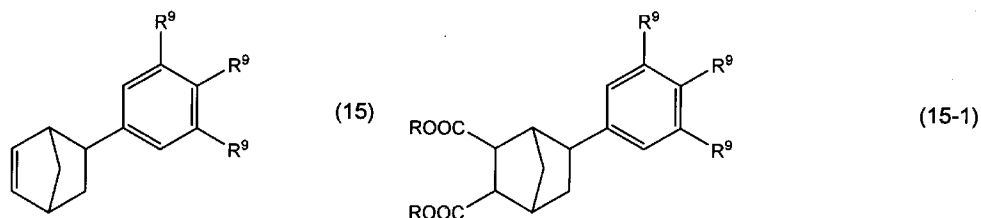
[化16]



(式中、 R^8 は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す)

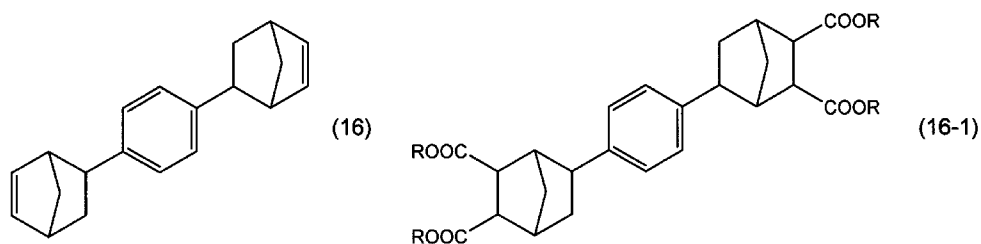
。4つの R^8 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^8 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化17]



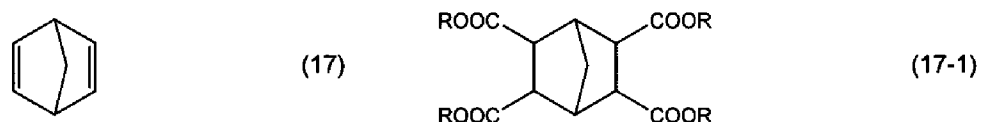
(式中、 R^9 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。3つの R^9 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^9 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化18]



(式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化19]



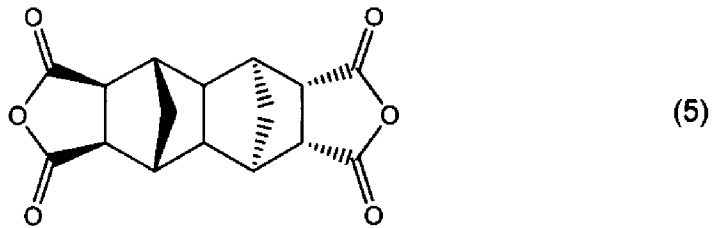
(式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[請求項7]

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-アセトアミド、N-メチルピロリドン、及びN, N-ジメチルブチロアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種の溶媒分子を含む下記式(5)で表される脂環

式テトラカルボン酸二無水物。

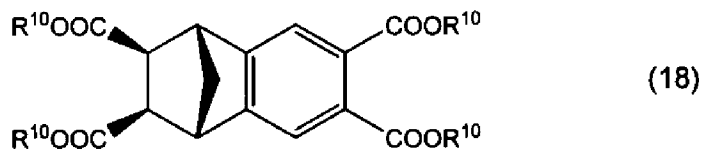
[化20]



[請求項8] 前記溶媒分子の含量が0.05～5重量%である請求項7記載の酸二無水物。

[請求項9] 下記式(18)で表されるエステル化合物。

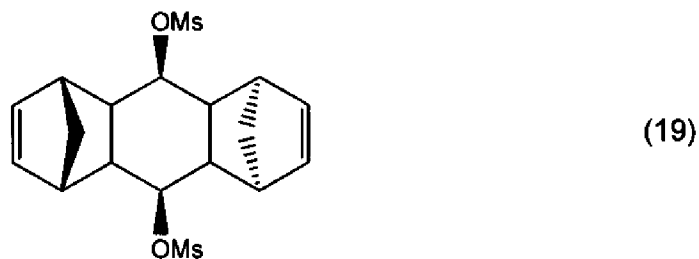
[化21]



(式中、 R^{10} は、同一であっても異なってもよく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又はイソプロピル基のいずれかを示す。)

[請求項10] 下記式(19)で表されるオレフィン化合物。

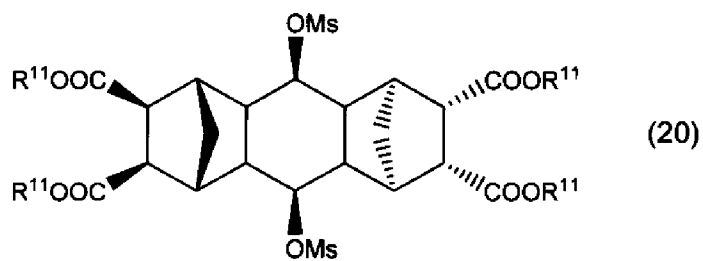
[化22]



(式中、 Ms は、 $-SO_2CH_3$ で示されるメシル基を示す。)

[請求項11] 下記式(20)で表されるエステル化合物。

[化23]



(式中、 Ms は、 $-SO_2CH_3$ で示されるメシル基を示す。 R^{11} は、同一であっても異なってもよく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又はイソプロピル基のいずれかを示す。)

補正された請求の範囲

[2017年9月27日 (27.09.2017) 国際事務局受理]

[請求項1] 下記式（１）で示されるノルボルナジエンと、下記式（２）で示されるシクロペンタジエンとを反応させ、下記式（３）で示されるオレフィン化合物を得る、工程１、

次いで、パラジウム化合物及び銅化合物の存在下、前記式（３）で示されるオレフィン化合物とアルコール化合物と一酸化炭素とを反応させ、下記式（４）で示されるエステル化合物を得る、工程２、及び

次いで、前記式（４）で示されるエステル化合物を酸の存在下、有機溶媒中で反応させて、下記式（５）で示される脂環式テトラカルボン酸二無水物を得る、工程３、
を含み、

前記工程２において、以下の２つの操作（Ａ）及び（Ｂ）のうち少なくとも１つを行うことを特徴とする、脂環式テトラカルボン酸二無水物の製造方法。

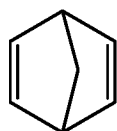
（Ａ）反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を混合した後、下記（Ｃ－２）の置換操作及び下記（Ｃ－１）の攪拌操作を順に行い、前記式（３）で示されるオレフィン化合物と混合させる。

（Ｂ）反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を混合した後、下記（Ｃ－２）の置換操作を行い、前記式（３）で示されるオレフィン化合物と混合させる。

（Ｃ－１）一酸化炭素の雰囲気下で攪拌する。

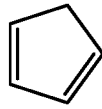
（Ｃ－２）反応容器を減圧した後、一酸化炭素ガスを封入するという操作を１回以上行う。

[化1]



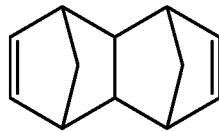
(1)

[化2]



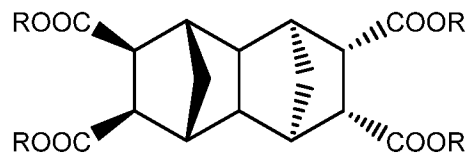
(2)

[化3]



(3)

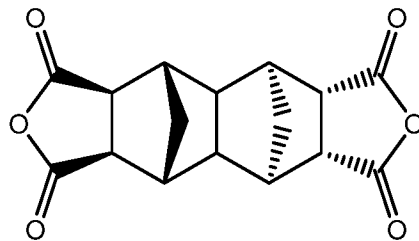
[化4]



(4)

(式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

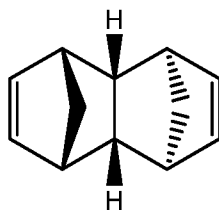
[化5]



(5)

[請求項2] 前記工程2において、使用する前記式(3)で示されるオレフィン化合物中における下記式(6)で示される化合物の含量が50～99重量%である、請求項1記載の酸二無水物の製造方法。

[化6]



(6)

[請求項3] 前記工程2の操作(A)及び(B)において、オレフィン化合物と混合させる際に、パラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を含む混合物、またはパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化

合物、及びオルトエステル化合物を含む混合物に対して前記式（３）で示されるオレフィン化合物を滴下することを特徴とする請求項１～２のいずれか一項に記載の酸二無水物の製造方法。

[請求項４] パラジウム化合物及び銅化合物の存在下、下記一般式（７）で示されるオレフィン化合物とアルコール化合物と一酸化炭素とを反応させ、下記一般式（７－１）で示されるエステル化合物を得る工程を含み、当該工程において、以下の２つの操作（Ａ）及び（Ｂ）のうち少なくとも１つを行うことを特徴とする、エステル化合物の製造方法。

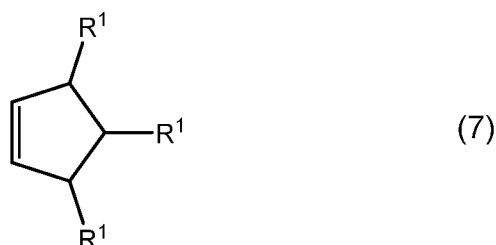
（Ａ）反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を混合した後、下記（Ｃ－２）の置換操作及び下記（Ｃ－１）の攪拌操作を順に行い、前記オレフィン化合物と混合させる。

（Ｂ）反応容器中でパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を混合した後、下記（Ｃ－２）の置換操作を行い、前記オレフィン化合物と混合させる。

（Ｃ－１）一酸化炭素の雰囲気下で攪拌する。

（Ｃ－２）反応容器を減圧した後、一酸化炭素ガスを封入するという操作を１回以上行う。

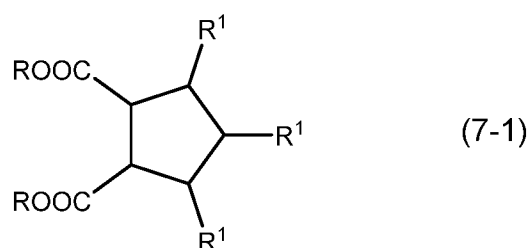
[化７]



（式中、 R^1 は、炭素数１～１５のアルキル基、又は炭素数１～１５のアルケニル基である。３つの R^1 は互いに同一であっても異なってもよく、２つ以上の R^1 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に１つ又は複数の環を形成していてもよい。アルキル基上の水素原子は、炭素数１～５のアルケニル基、 $-COOR^a$ で示されるエステル基、炭素数６～１５のアリール基、 $-OR^b$ で示されるア

ルコキシ基、シアノ基、又は $-\text{OSO}_2\text{R}^\circ$ で示される基に置換していてもよく、アルキル基中の炭素原子がカルボニル基を形成していてもよい。このアリール基上の水素原子は、フェニル基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルケニル基に置換されていてもよい。また、 R^a 、 R^b 、 R° は、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基である。）

[化8]

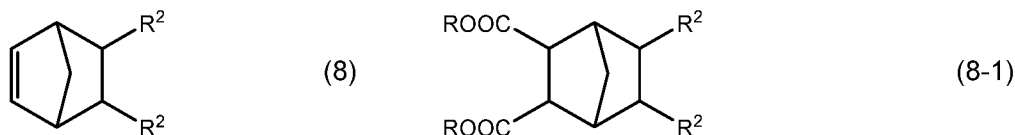


（式中、 R^1 は、前記と同義であり、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。）

[請求項5] 前記操作（A）及び（B）において、オレフィン化合物と混合させる際に、パラジウム化合物、銅化合物、及びアルコール化合物を含む混合物、またはパラジウム化合物、銅化合物、アルコール化合物、及びオルトエステル化合物を含む混合物に対して前記オレフィン化合物を滴下することを特徴とする請求項4に記載のエステル化合物の製造方法。

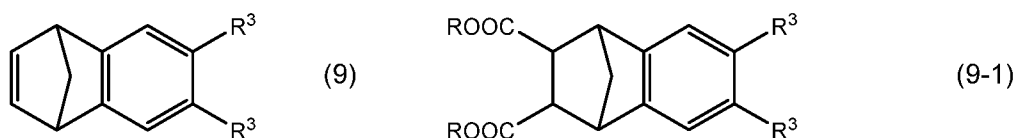
[請求項6] 前記オレフィン化合物及びエステル化合物が、それぞれ、下記式（8）及び（8-1）、下記式（9）及び（9-1）、下記式（10）及び（10-1）、下記式（11）及び（11-1）、下記式（11-2）及び（11-3）、下記式（12）及び（12-1）、下記式（13）及び（13-1）、下記式（14）及び（14-1）、下記式（15）及び（15-1）、下記式（16）及び（16-1）、または下記式（17）及び（17-1）のいずれかで示される化合物である、請求項4～5のいずれか一項に記載のエステル化合物の製造方法。

[化9]



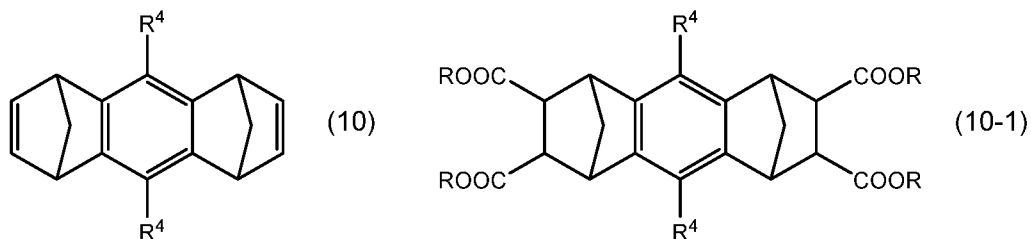
(式中、 R^2 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、 $-COOR^d$ で示されるエステル基、又はシアノ基である。アルキル基上の水素原子は、 $-COOR^a$ で示されるエステル基、又は炭素数6～10のアリール基に置換していてもよい。2つの R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。エステル基中の R^d 及び R^a は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化10]



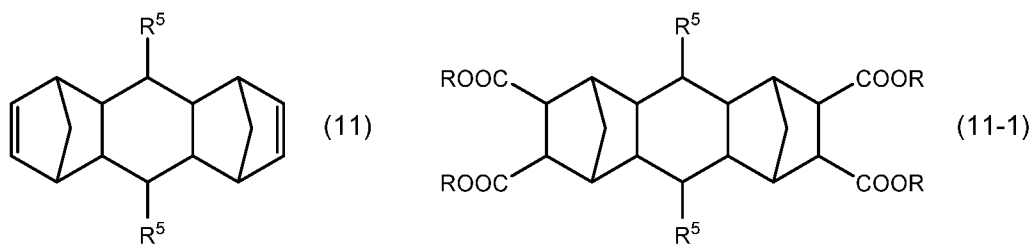
(式中、 R^3 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、シアノ基、又は $-COOR^d$ で示されるエステル基を示す。アルキル基上の水素原子は、 $-COOR^a$ で示されるエステル基、又は炭素数6～10のアリール基に置換していてもよい。2つの R^3 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。エステル基中の R^d 及び R^a は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化11]



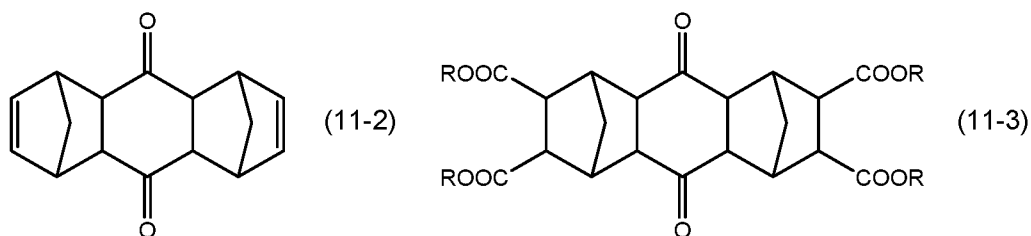
(式中、 R^4 は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。2つの R^4 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化12]



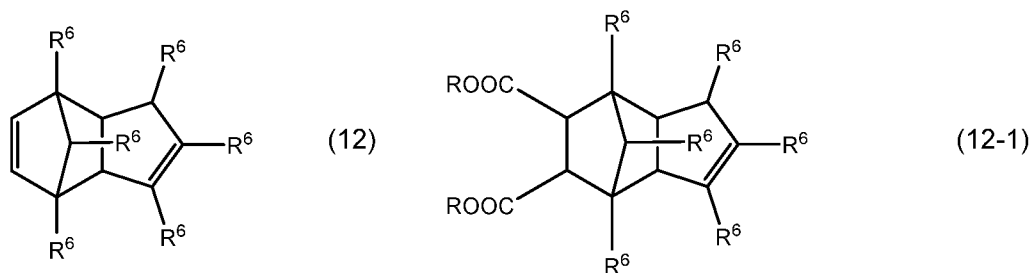
(式中、 R^5 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、 $-OR^b$ で示されるアルコキシ基、又は $-OSO_2R^c$ で示される基である。 R^b は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基、 R^c は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。2つの R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化13]



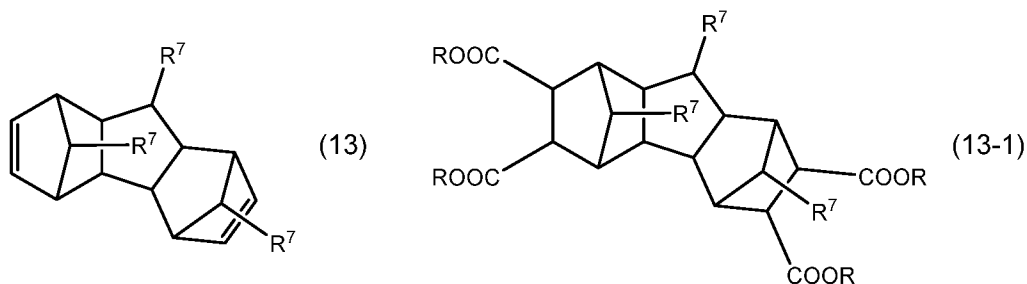
(式中、 R は、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化14]



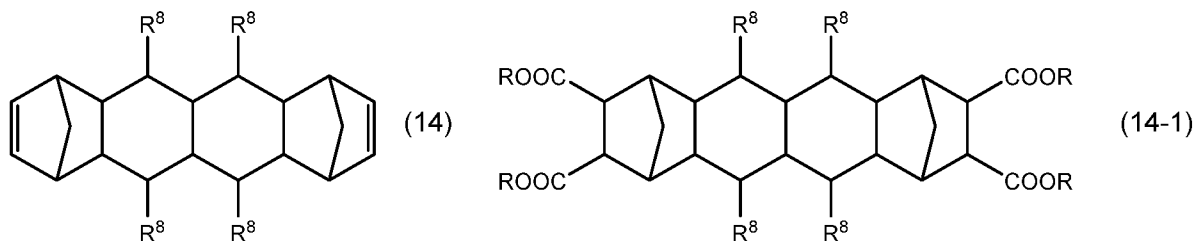
(式中、 R^6 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。6つの R^6 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^6 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化15]



(式中、 R^7 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。3つの R^7 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^7 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

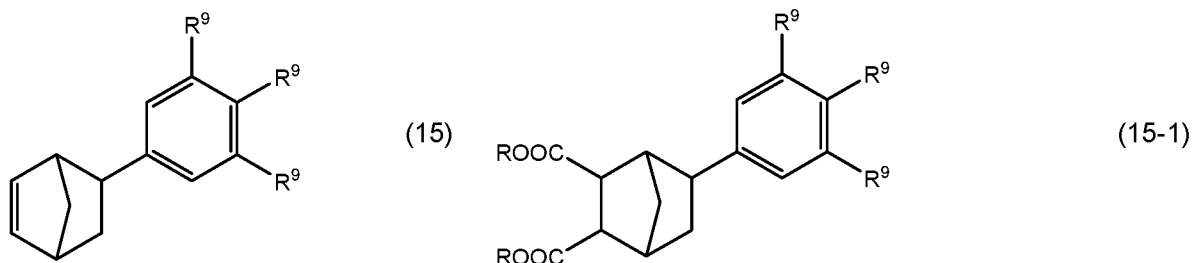
[化16]



(式中、 R^8 は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す)

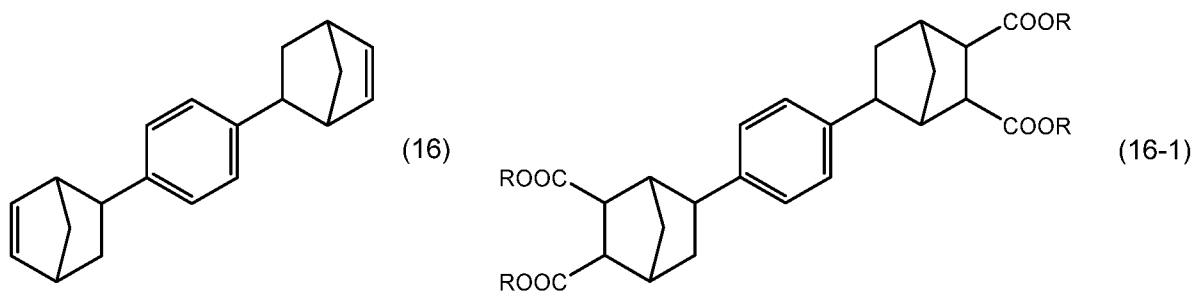
。4つの R^8 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^8 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化17]



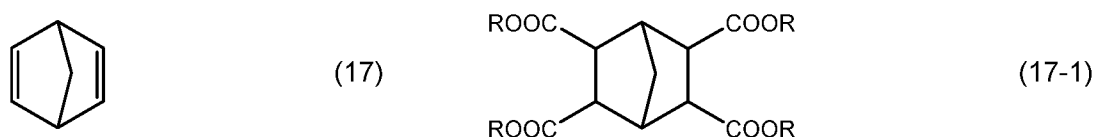
(式中、 R^9 は、水素原子、フェニル基、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。3つの R^9 は互いに同一であっても異なってもよく、2つ以上の R^9 が互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に1つ又は複数の環を形成していてもよい。式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[化18]



(式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

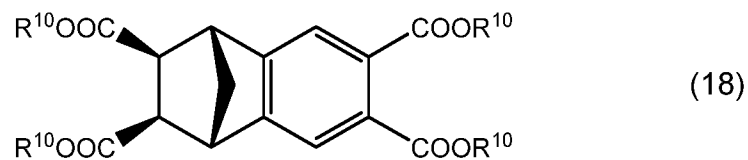
[化19]



(式中、Rは、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[請求項7] (補正後) 下記式(18)で表されるエステル化合物。

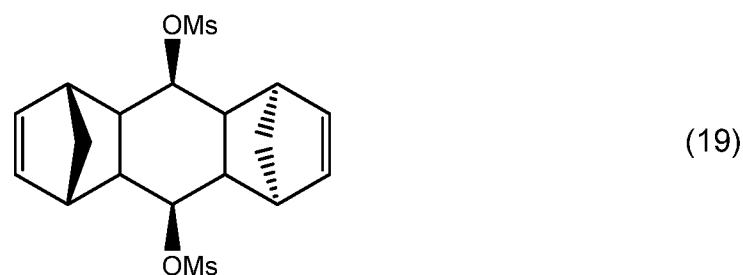
[化20]



(式中、 R^{10} は、同一であっても異なってもよく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、又はイソプロピル基のいずれかを示す。)

[請求項8] (補正後) 下記式(19)で表されるオレフィン化合物。

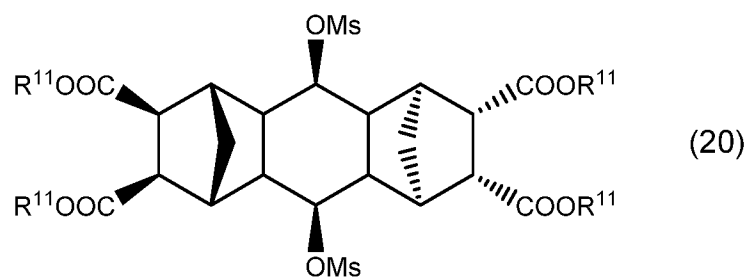
[化21]



(式中、Msは、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ で示されるメシル基を示す。)

[請求項9] (補正後) 下記式(20)で表されるエステル化合物。

[化22]



(式中、Msは、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ で示されるメシル基を示す。 R^{11} は、同一であっても異なってもよく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、又はイソプロピル基のいずれかを示す。)

[請求項10] (削除)

[請求項11] (削除)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D493/04(2006.01)i, C07C67/38(2006.01)i, C07C69/753(2006.01)i,
C07C69/757(2006.01)i, C07C69/76(2006.01)i, C07C303/30(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)

C07D493/04, C07C67/38, C07C69/753, C07C69/757, C07C69/76, C07C303/30

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-166929 A (Ube Industries, Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), paragraph [0098], example 7 (Family: none)	7-8 1-6, 9-11
X A	JP 2-235842 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 18 September 1990 (18.09.1990), claims; page 6, lower right column, line 19 to page 7, lower right column, line 1, example 1 to test example 1 (Family: none)	7-8 1-6, 9-11
A	Kusama, M. et al., Macromolecules, 1994, vol. 27, p.1117-1123	1-11

☒ 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
14 July 2017 (14.07.17)

Date of mailing of the international search report
01 August 2017 (01.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020320

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-501904 A (The British Petroleum Co. PLC), 15 November 1984 (15.11.1984), page 3, upper right column, line 22 to lower left column, line 7, example 1 & US 4681707 A & WO 1984/001376 A1 & EP 105704 A1	1-11
A	JP 62-221652 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 29 September 1987 (29.09.1987), page 5, lower left column, lines 5 to 18, example 1 & EP 235864 A1 & KR 10-1995-0008892 B & CN 87101635 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D493/04(2006.01)i, C07C67/38(2006.01)i, C07C69/753(2006.01)i, C07C69/757(2006.01)i, C07C69/76(2006.01)i, C07C303/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D493/04, C07C67/38, C07C69/753, C07C69/757, C07C69/76, C07C303/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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/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
X A	JP 2013-166929 A (宇部興産株式会社) 2013.08.29, 段落【0098】の実施例7 (ファミリーなし)	7-8 1-6, 9-11
X A	JP 2-235842 A (日本合成ゴム株式会社) 1990.09.18, 特許請求の範囲、第6頁右下欄第19行~第7頁右下欄第1行の実 施例1~試験例1 (ファミリーなし)	7-8 1-6, 9-11

☑ 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

14.07.2017

国際調査報告の発送日

01.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 光介

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P

5577

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
A	Kusama, M. et al., Macromolecules, 1994, vol.27, p.1117-1123	1-11
A	JP 59-501904 A (ザ・ブリテイツシュ・ペトロリウム・コムパニー・ピーエルシー) 1984.11.15, 第3頁右上欄第22行～左下欄第7行の実施例1 & US 4681707 A & WO 1984/001376 A1 & EP 105704 A1	1-11
A	JP 62-221652 A (シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マーチャツパイ・ベー・ウイ) 1987.09.29, 第5頁左下欄第5～18行の実施例1 & EP 235864 A1 & KR 10-1995-0008892 B & CN 87101635 A	1-11