



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년04월24일  
(11) 등록번호 10-1729869  
(24) 등록일자 2017년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 253/34 (2006.01) B01J 25/00 (2006.01)  
B01J 31/24 (2006.01) C07C 209/26 (2006.01)  
C07C 209/48 (2006.01) C07C 253/30 (2006.01)  
C07C 255/47 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C07C 253/34 (2013.01)  
B01J 25/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7008055  
(22) 출원일자(국제) 2013년11월08일  
심사청구일자 2015년03월30일  
(85) 번역문제출일자 2015년03월30일  
(65) 공개번호 10-2015-0047611  
(43) 공개일자 2015년05월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/080315  
(87) 국제공개번호 WO 2014/073663  
국제공개일자 2014년05월15일

(30) 우선권주장  
JP-P-2012-247464 2012년11월09일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌  
KR1020020039324 A\*  
JP06049554 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2

(72) 발명자  
카키누마 나오유키  
일본국 후쿠오카켄 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰  
이가가쿠 가부시키키가이샤나이  
후루야 마사유키  
일본국 후쿠오카켄 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰  
이가가쿠 가부시키키가이샤나이  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인원전

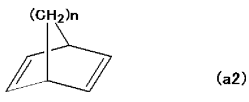
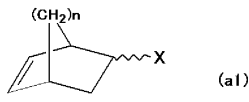
전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 정영훈

(54) 발명의 명칭 **알데하이드화합물의 정제방법**

**(57) 요약**

본 발명의 알데하이드화합물의 정제방법은, 하기 일반식 (a1) 또는 (a2)로 표현되는 화합물을, 제8~10족 금속화합물과 인화합물의 존재 하에서, 수소 및 일산화탄소와 반응시켜 얻어진 알데하이드화합물을 포함하는 반응 용액에, 물 및 염기화합물을 첨가하여, 그 반응 용액을 중화하는 공정과, 중화된 상기 반응 용액을 증류하는 공정을 포함하며, 상기 인화합물이, 식: (R<sup>1</sup>O)<sub>3</sub>P로 표현되며, 상기 염기화합물이, 주기표 제I족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염, 주기표 제II족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염으로부터 선택되는 적어도 1종이다.



(52) CPC특허분류

*B01J 31/24* (2013.01)  
*C07C 209/26* (2013.01)  
*C07C 209/48* (2013.01)  
*C07C 253/30* (2013.01)  
*C07C 255/47* (2013.01)  
*C07C 265/14* (2013.01)

(72) 발명자

**사카타 미치하루**

일본국 후쿠오카켄 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰이  
가가쿠 가부시키키가이샤나이

**토쿠나가 쿄이치**

일본국 후쿠오카켄 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰이  
가가쿠 가부시키키가이샤나이

**쿠마 시게토시**

일본국 후쿠오카켄 오무타시 아사무타쵸 30 미쓰이  
가가쿠 가부시키키가이샤나이

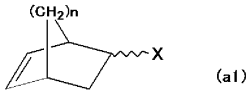
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 일반식 (a1)

[화학식 1]



또는, 하기 일반식 (a2)

[화학식 2]



(식 (a1) 중, X는 수소원자, 시아노기, 알데하이드기, -CH=NR기를 나타내며, R은, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 아릴기를 나타낸다. 식 (a1) 및 식 (a2) 중, n은, 0, 1 또는 2를 나타낸다.)

로 표현되는 화합물을, 제8~10족 금속화합물과 인화합물의 존재 하에서, 수소 및 일산화탄소와 반응시켜 얻어진 알데하이드화합물을 포함하는 반응 용액에, 물 및 염기화합물을 첨가하여, 그 반응 용액을 중화하는 공정과, 중화된 상기 반응 용액을 증류하는 공정을 포함하며,

상기 제8~10족 금속화합물이, 로듐화합물이고,

상기 인화합물이, 식:  $(R^1O)_3P$

(식 중, 복수 존재하는  $R^1$ 은 동일 또는 달라도 되고, 탄소수 1~16의 알킬기, 또는 탄소수 6~16의 아릴기를 나타낸다.)

로 표현되며,

상기 염기화합물이, 주기표 제I족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염, 주기표 제II족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염으로부터 선택되는 적어도 1종인, 알데하이드화합물의 정제방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 염기화합물이, 탄산수소칼륨 또는 탄산칼륨인 알데하이드화합물의 정제방법.

**청구항 3**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 인화합물은, 트라이페닐포스파이트, 트라이메틸포스파이트, 트라이에틸포스파이트, 트라이프로필포스파이트, 트라이이소프로필포스파이트, 트라이메틸페닐포스파이트, 및 트리스(2, 4-다이터서리부틸페닐)포스파이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 알데하이드화합물의 정제방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

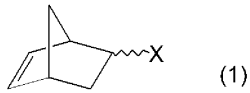
삭제

**청구항 6**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 일반식 (a1)로 표현되는 화합물을 사용하며, 해당 화합물이 하기 일반식 (1)

[화학식 3]



(식 (1) 중, X는 일반식 (a1)과 같은 의미이다.)

로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 알데하이드화합물의 정제방법.

**청구항 7**

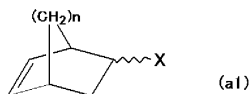
청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 반응 용액을 중화하는 공정은, 40℃ 이상 50℃ 이하의 온도범위에서 실시되는 알데하이드화합물의 정제방법.

**청구항 8**

하기 일반식 (a1)

[화학식 4]



또는, 하기 일반식 (a2)

[화학식 5]



(식 (a1) 중, X는 수소원자, 시아노기, 알데하이드기, -CH=NR기를 나타내며, R은, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 아릴기를 나타낸다. 식 (a1) 및 식 (a2) 중, n은, 0, 1 또는 2를 나타낸다.)

로 표현되는 화합물을, 제8~10족 금속화합물과 인화합물의 존재 하에서, 수소 및 일산화탄소와 반응시켜, 알데하이드화합물을 포함하는 반응 용액을 얻은 공정과,

상기 반응 용액에 물 및 염기화합물을 첨가하여, 그 반응 용액을 중화하는 공정과,

중화된 상기 반응 용액을 증류하여, 알데하이드화합물을 정제하는 공정을 포함하며,

상기 제8~10족 금속화합물이, 로듐화합물이고,

상기 인화합물이, 식: (R<sup>1</sup>O)<sub>3</sub>P

(식 중, 복수 존재하는 R<sup>1</sup>은 동일 또는 달라도 되고, 탄소수 1~16의 알킬기, 또는 탄소수 6~16의 아릴기를 나타낸다.)

로 표현되며,

상기 염기화합물이, 주기표 제I족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염, 주기표 제II족의 금속의 탄산염 및 탄산수소

염으로부터 선택되는 적어도 1종인, 알데하이드화합물의 제조방법.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서,

상기 염기화합물이, 탄산수소칼륨 또는 탄산칼륨인 알데하이드화합물의 제조방법.

**청구항 10**

청구항 8 또는 9에 있어서,

상기 인화합물은, 트라이페닐포스파이트, 트라이메틸포스파이트, 트라이에틸포스파이트, 트라이프로필포스파이트, 트라이이소프로필포스파이트, 트라이메틸페닐포스파이트, 및 트리스(2, 4-다이터셔리부틸페닐)포스파이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 알데하이드화합물의 제조방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

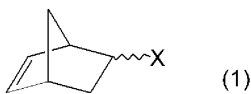
삭제

**청구항 13**

청구항 8 또는 9에 있어서,

상기 일반식 (a1)로 표현되는 화합물을 사용하며, 해당 화합물이 하기 일반식 (1)

[화학식 6]



(식 (1) 중, X는 일반식 (a1)과 같은 의미이다.)

로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 알데하이드화합물의 제조방법.

**청구항 14**

청구항 8 또는 9에 있어서,

상기 반응 용액을 중화하는 공정은, 40℃ 이상 50℃ 이하의 온도범위에서 실시되는 알데하이드화합물의 제조방법.

**청구항 15**

청구항 8 또는 9에 기재된 제조방법에 따라 얻어진 알데하이드화합물을, 암모니아와 반응시킴과 동시에, 촉매의 존재 하에서 수소와 반응시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 아민화합물의 제조방법.

**청구항 16**

청구항 15에 기재된 제조방법에 따라 얻어진 아민화합물을, 카르보닐화제와 반응시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이소시아네이트화합물의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은, 알데하이드화합물의 정제방법, 이 정제방법을 공정으로서 포함하는 알데하이드화합물의 제조방법, 나아가 해당 제조방법에 따라 얻어진 알데하이드화합물을 사용한, 아민화합물의 제조방법 및 이소시아네이트화

[0001]

합물의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 노보넨화합물을 사용한 알데하이드화합물의 제조방법으로서는, 예를 들면 특허문헌 1~3에 기재된 방법이 알려져 있다.
- [0003] 특허문헌 1~3에는, 촉매 존재 하에, H<sub>2</sub>/CO 혼합가스를 사용해서 시안노보넨을 하이드로포밀화시켜, 포밀 시안노보넨을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 1 및 2에는, 촉매로서 금속화합물을 사용한 예가 개시되어 있다. 또한, 목적 화합물을 고선택적으로 얻을 수 있고, 반응 압력을 낮게 억제할 수 있다는 점에서, 촉매로서 로듐 착체(錯體)가 바람직하게 사용되고 있다.
- [0004] 특허문헌 4에는, 금속 리간드 착체 촉매에 관해서 기재되어 있으며, 금속으로서 로듐, 리간드로서 유기 인 리간드를 들고 있다.
- [0005] 특허문헌 5에는, 로듐 금속의 회수를 목적으로 한, 3가의 인화합물, 로듐화합물 및 알데하이드화합물을 포함하는 용액의 처리 방법이 나타나 있다. 해당 문헌에서는, 물 및 NaOH 등의 염기화합물을 사용한 가수 분해를 채용하고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본국 특개 소57-193438호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본국 특개 소60-72844호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 미국 특허 3,143,570호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본국 특표 2003-505438호 공보
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본국 특개 평6-49554호 공보

**발명의 내용**

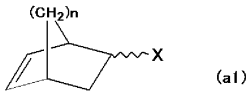
**해결하려는 과제**

- [0007] 본 발명자들은, 알데하이드화합물을 이미노수소화하여 아민화합물을 합성할 경우, 하이드로포밀화 반응에 사용한 인화합물 유래의 화합물이 잔존해 있으면 반응 수율의 저하를 초래해 버리는 것을 발견했다. 이 반응 수율의 개선을 위해, 하이드로포밀화 반응 후에 있어서, 얻어진 알데하이드화합물과 인화합물 유래의 화합물을 미리 분리해 둘 필요가 있다.
- [0008] 그러나, 알데하이드화합물과 인화합물 유래의 화합물과의 비점(沸點)이 가까울 경우, 증류에 의한 분리가 곤란한 경우가 있다. 또한, 증류에 의한 분리가 가능해지도록 인화합물을 가수 분해한 경우, 용액이 산성이 되어, 알데하이드화합물의 안정성이 없어져 버리는 경우도 있다. 또한, 알데하이드화합물의 안정성을 개선하기 위해, 가수 분해 후의 산성 용액을 염기화합물로 중화할 경우, 염기화합물에 따라 알데하이드화합물의 중합/분해로 인해 안정성이 낮아져 버리는 경우가 있었다.
- [0009] 즉, 본 발명의 과제는, 목적물인 알데하이드화합물의 안정성을 유지하면서, 알데하이드화합물과 인화합물 유래의 화합물을 분리하는, 알데하이드화합물의 정제기술을 확립하는 것을 과제로 한다.
- [0010] 본원 발명자는, 상술한 과제를 해결하기 위해 예의 검토한바, 소정의 염기화합물을 사용함으로써, 알데하이드화합물의 안정성을 유지하면서 인화합물 유래의 화합물을 분리하는 방법을 발견했다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명은 이하에 나타낼 수 있다.
- [0012] [1] 하기 일반식 (a1)

화학식 1



[0013]

[0014] 또는, 하기 일반식 (a2)

화학식 2



[0015]

[0016] (식 (a1) 중, X는 수소원자, 시아노기, 알데하이드기, -CH=NR기를 나타내며, R은, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 아릴기를 나타낸다. 식 (a1) 및 식 (a2) 중, n은, 0, 1 또는 2를 나타낸다.)

[0017] 로 표현되는 화합물을, 제8~10족 금속화합물과 인화합물의 존재 하에서, 수소 및 일산화탄소와 반응시켜 얻어진 알데하이드화합물을 포함하는 반응 용액에, 물 및 염기화합물을 첨가하여, 그 반응 용액을 중화하는 공정과,

[0018] 중화된 상기 반응 용액을 증류하는 공정을 포함하며,

[0019] 상기 인화합물이, 식: (R<sup>1</sup>O)<sub>3</sub>P

[0020] (식 중, 복수 존재하는 R<sup>1</sup>은 동일 또는 달라도 되고, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~16의 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~16의 아릴기를 나타낸다.)

[0021] 로 표현되며,

[0022] 상기 염기화합물이, 주기표 제I족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염, 주기표 제II족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염으로부터 선택되는 적어도 1종인, 알데하이드화합물의 정제방법.

[0023] [2] 상기 염기화합물이, 탄산수소칼륨 또는 탄산칼륨인 [1]에 기재된 알데하이드화합물의 정제방법.

[0024] [3] 상기 인화합물은, 트라이페닐포스파이트, 트라이메틸포스파이트, 트라이에틸포스파이트, 트라이프로필포스파이트, 트라이이소프로필포스파이트, 트라이메틸페닐포스파이트, 및 트리스(2,4-다이터셔리부틸페닐)포스파이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [1] 또는 [2]에 기재된 알데하이드화합물의 정제방법.

[0025] [4] 상기 제8~10족 금속화합물이, 로듐화합물, 코발트화합물, 루테튬화합물 또는 철화합물인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 알데하이드화합물의 정제방법.

[0026] [5] 상기 제8~10족 금속화합물이, 로듐화합물인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 알데하이드화합물의 정제방법.

[0027] [6] 상기 일반식 (a1)로 표현되는 화합물을 사용하며, 해당 화합물이 하기 일반식 (1)

화학식 3

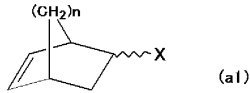


[0028]

[0029] (식 (1) 중, X는 일반식 (a1)과 같은 의미이다.)

- [0030] 로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 알데하이드화합물의 정제방법.
- [0031] [7] 상기 반응 용액을 중화하는 공정은, 40℃ 이상 50℃ 이하의 온도범위에서 실시되는, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 알데하이드화합물의 정제방법.
- [0032] [8] 하기 일반식 (a1)

**화학식 4**



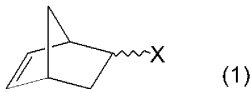
- [0033]
- [0034] 또는, 하기 일반식 (a2)

**화학식 5**



- [0035]
- [0036] (식 (a1) 중, X는 수소원자, 시아노기, 알데하이드기, -CH=NR기를 나타내며, R은, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 아릴기를 나타낸다. 식 (a1) 및 식 (a2) 중, n은, 0, 1 또는 2를 나타낸다.)
- [0037] 로 표현되는 화합물을, 제8~10족 금속화합물과 인화합물의 존재 하에서, 수소 및 일산화탄소와 반응시켜, 알데하이드화합물을 포함하는 반응 용액을 얻은 공정과,
- [0038] 상기 반응 용액에 물 및 염기화합물을 첨가하여, 그 반응 용액을 중화하는 공정과,
- [0039] 중화된 상기 반응 용액을 증류하여, 알데하이드화합물을 정제하는 공정을 포함하고,
- [0040] 상기 인화합물이, 식: (R<sup>1</sup>O)<sub>3</sub>P
- [0041] (식 중, 복수 존재하는 R<sup>1</sup>은 동일 또는 달라도 되며, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~16의 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~16의 아릴기를 나타낸다.)
- [0042] 로 표현되며,
- [0043] 상기 염기화합물이, 주기표 제I족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염, 주기표 제II족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염으로부터 선택되는 적어도 1종인, 알데하이드화합물의 제조방법.
- [0044] [9] 상기 염기화합물이, 탄산수소칼륨 또는 탄산칼륨인 [8]에 기재된 알데하이드화합물의 제조방법.
- [0045] [10] 상기 인화합물은, 트라이페닐포스파이트, 트라이메틸포스파이트, 트라이에틸포스파이트, 트라이프로필포스파이트, 트라이이소프로필포스파이트, 트라이메틸페닐포스파이트, 및 트리스(2,4-다이터서리부틸페닐)포스파이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [8] 또는 [9]에 기재된 알데하이드화합물의 제조방법.
- [0046] [11] 상기 제8~10족 금속화합물이, 로듐화합물, 코발트화합물, 루테튬화합물 또는 철화합물인 것을 특징으로 하는 [8] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 알데하이드화합물의 제조방법.
- [0047] [12] 상기 제8~10족 금속화합물이, 로듐화합물인 것을 특징으로 하는 [8] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 알데하이드화합물의 제조방법.
- [0048] [13] 상기 일반식 (a1)로 표현되는 화합물을 사용하며, 해당 화합물이 하기 일반식 (1)

**화학식 6**



[0049]

[0050]

(식 (1) 중, X는 일반식 (a1)과 같은 의미이다.)

[0051]

로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 [8] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 알데하이드화합물의 제조방법.

[0052]

[14] 상기 반응 용액을 중화하는 공정은, 40℃ 이상 50℃ 이하의 온도범위에서 실시되는, [8] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 알데하이드화합물의 제조방법.

[0053]

[15] [8] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 제조방법에 따라 얻어진 알데하이드화합물을, 암모니아와 반응시키고 함께, 촉매의 존재 하에서 수소와 반응시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 아민화합물의 제조방법.

[0054]

[16] [15]에 기재된 제조방법에 따라 얻어진 아민화합물을, 카르보닐화제와 반응시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이소시아네이트화합물의 제조방법.

[0055]

또한, 본 발명에 있어서의 「인화합물」은, 금속화합물과 착체(錯體)를 형성할 수 있는 인화합물을 의미하며, 금속화합물과 착체를 형성하고 있는 인화합물, 및 유리되어 있는 인화합물 모두를 포함한다.

[0056]

또한, 본 발명에서, 물질 A 1mol에 대해, 물질 B를  $1 \times 10^{-6}$  mol의 양으로 사용할 경우, 물질 B의 양을 1ppmmol로 표기한다.

**발명의 효과**

[0057]

본 발명의 알데하이드화합물의 정제방법에 따르면, 알데하이드화합물의 안정성을 유지하면서, 인화합물 유래의 화합물을 분리할 수 있다. 이에 따라, 수율을 유지하면서, 인화합물 유래의 화합물이 분리 제거된 알데하이드화합물을 얻을 수 있다.

[0058]

본 발명의 알데하이드화합물의 제조방법, 아민화합물의 제조방법, 나아가 해당 제조방법에 따라 얻어진 아민화합물을 사용한 이소시아네이트화합물의 제조방법은, 알데하이드화합물의 정제방법을 하나의 공정으로서 포함하므로, 이들의 목적 화합물의 생산성 및 수율이 뛰어나다.

**도면의 간단한 설명**

[0059]

상술한 목적, 및 그 밖의 목적, 특징 및 이점은, 이하에 설명하는 바람직한 실시형태, 및 그에 부수되는 이하의 도면에 따라 더욱 명확해진다.

[도 1] 실시예 1에서 얻어진 화합물의 <sup>1</sup>H-NMR 차트이다.

[도 2] 실시예 6에서 얻어진 화합물의 <sup>1</sup>H-NMR 차트이다.

[도 3] 실시예 7에서 얻어진 화합물의 <sup>1</sup>H-NMR 차트이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0060]

이하, 본 실시형태의 알데하이드화합물의 제조방법에 관하여 설명하며, 아민화합물의 제조방법, 이어서 이소시아네이트화합물의 제조방법에 관하여 설명한다. 또한, 본 실시형태의 알데하이드화합물의 정제방법은, 알데하이드화합물의 제조방법 중에서 설명한다.

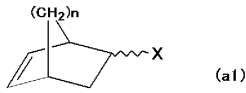
[0061]

<알데하이드화합물의 제조방법>

[0062]

본 실시형태의 알데하이드화합물의 제조방법은, 하기 일반식 (a1) 또는 하기 일반식 (a2)로 표현되는 화합물을, 제8~10족 금속화합물과 소정의 인화합물의 존재 하에서, 수소 및 일산화탄소와 반응시키는 공정을 포함한다.

화학식 7



[0063]

화학식 8



[0064]

[0065] 식 (a1) 중, X는 수소원자, 시아노기, 알데하이드기, -CH=NR기를 나타내며, R은, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 아릴기를 나타낸다. X로서는, 시아노기, 알데하이드기가 바람직하며, 시아노기가 보다 바람직하다. 식 (a1) 및 식 (a2) 중, n은, 0, 1 또는 2를 나타내며, 0 또는 1이 바람직하고, 1이 보다 바람직하다.

[0066] 또한, 일반식 (a1)로 표현되는 화합물은, 엔도체 또는 엑소체 중 어느 것이어도 되고, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물이어도 된다.

[0067] 일반식 (a1)로 표현되는 화합물로서, 구체적으로는 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0068] (1) n:0인 화합물로서,

[0069] 사이클로헥센, 4-시아노-1-사이클로헥센, 3-사이클로헥센-1-카복실알데하이드, 4-이미노메틸-1-사이클로헥센을 들 수 있다.

[0070] (2) n:1인 화합물로서,

[0071] 비사이클로[2.2.1]-2-헵텐, 비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르보나이트릴, 비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카복실알데하이드, 비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-일메탄아민을 들 수 있다.

[0072] (3) n:2인 화합물로서,

[0073] 비사이클로[2.2.2]-2-옥텐, 비사이클로[2.2.2]-5-옥텐-2-카르보나이트릴, 비사이클로[2.2.2]-5-옥텐-2-카복실알데하이드, 비사이클로[2.2.2]-5-헵텐-2-일메탄아민을 들 수 있다.

[0074] 일반식 (a2)로 표현되는 화합물로서, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0075] (1) n:0인 화합물로서,

[0076] 1,4-사이클로헥사디엔을 들 수 있다.

[0077] (2) n:1인 화합물로서,

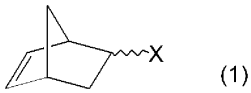
[0078] 비사이클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔을 들 수 있다.

[0079] (3) n:2인 화합물로서,

[0080] 비사이클로[2.2.2]옥타-2,5-디엔을 들 수 있다.

[0081] 본 실시형태에서는, 일반식 (a1)로 표현되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하며, n이 1인 것이 보다 바람직하다. 해당 화합물로서는, 구체적으로, 하기 일반식 (1)로 표현되는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

화학식 9



- [0082]
- [0083] 식 (1) 중, X는 일반식 (a1)과 같은 의미이며, 시아노기 또는 알데하이드기인 것이 바람직하고, 시아노기가 보다 바람직하다.
- [0084] 또한, 일반식 (1)로 표현되는 화합물은, 엔도체 또는 엑소체 중 어느 것이어도 되고, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물이어도 된다.
- [0085] 본 실시형태의 반응에 사용되는 제8~10족 금속화합물은, 로듐화합물, 코발트화합물, 루테튬화합물 또는 철화합물이다.
- [0086] 로듐화합물로서는, 예를 들면 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>, Rh(acac)<sub>3</sub>, RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, RhBr(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 등을 들 수 있다. 코발트화합물로서는, 예를 들면 HCo(CO)<sub>3</sub>, HCo(CO)<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, HCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> 등을 들 수 있다. 루테튬화합물로서는, 예를 들면 Ru(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, RuCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 등을 들 수 있다. 또한, 철화합물로서는, 예를 들면 Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe(CO)<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub>, Fe(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등을 들 수 있다. 또한, 「acac」는 아세틸아세토나토를 의미한다.
- [0087] 본 실시형태의 반응에 사용될 수 있는 로듐화합물로서는, 1가의 로듐금속을 포함하는 화합물이면 특별히 제한되지 않는데, 다이카르보닐아세틸아세토나토로듐(Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>), 도데카카르보닐테트라로듐(Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>), 헥사데카카르보닐헥사로듐(Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>), 옥타카르보닐다이로듐(Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>) 등의 로듐카르보닐 촉매; 염화로듐 등을 들 수 있다.
- [0088] 본 실시형태의 반응에 사용되는 인화합물은, 하기 식으로 표현된다.
- [0089] (R<sup>1</sup>O)<sub>3</sub>P
- [0090] 상기 식 중, 복수 존재하는 R<sup>1</sup>은 동일 또는 달라도 되며, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~16의 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~16의 아릴기를 나타낸다.
- [0091] 탄소수 1~16의 알킬기 또는 탄소수 6~16의 아릴기의 치환기로서는, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 1~6의 알케닐기, 수산기, 아미노기, 시아노기 등을 들 수 있다.
- [0092] 본 실시형태에서, R<sup>1</sup>로서, 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~16의 아릴기이다.
- [0093] 인화합물로서, 구체적으로는, 트라이페닐포스파이트, 트라이메틸포스파이트, 트라이에틸포스파이트, 트라이프로필포스파이트, 트라이이소프로필포스파이트, 트라이메틸페닐포스파이트, 트리스(2,4-다이하이드록시페닐)포스파이트 등의 3가의 인화합물을 들 수 있으며, 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0094] 이들 원료 등을 사용한 하이드로포밀화 반응은, 하기에 나타내는 조건 (1)과, 조건 (2) 및/또는 조건 (3)을 만족시키도록 실시할 수 있다. 본 실시형태에서는, 조건 (1)과 조건 (2)의 두 조건을 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0095] (1) 일반식 (a1) 또는 (a2)로 표현되는 상기 화합물 1mol에 대해, 제8~10족 금속화합물에 포함되는 제8~10족 금속이, 0.01~300ppmmol, 바람직하게는 0.15~100ppmmol, 보다 바람직하게는 0.5~100ppmmol, 특히 바람직하게는 1~100ppmmol이다.
- [0096] (2) 인화합물(mol)/제8~10족 금속화합물에 포함되는 제8~10족 금속(mol)으로 표현되는 몰 비는, 100 이상, 바람직하게는 150 이상, 보다 바람직하게는 200 이상이다. 상한은, 특별히 한정되지 않는데, 상기 효과의 관점에서 100만 이하, 바람직하게는 10만 이하, 보다 바람직하게는 5만 이하, 특히 바람직하게는 1만 이하이다. 이들 하한치 및 상한치는 임의로 조합할 수 있다.

[0097] (3) 인화합물(mol)/일반식 (a1) 또는 (a2)로 표현되는 상기 화합물(mol)로 표현되는 몰 비가, 0.003~0.05, 바람직하게는 0.003~0.03, 더욱 바람직하게는 0.003~0.02이다.

[0098] 또한, 상기 (1)~(3)의 수치 범위는 임의로 조합할 수 있다.

[0099] 이러한 조건을 만족시키는 방법은, 제8~10족 금속의 양을 저감한 경우이더라도, 알데하이드화합물의 생산성이 뛰어나고 또한 고수율로 얻을 수 있다. 이러한 효과가 얻어질 수 있는 이유는, 인화합물의 사용량을 많게 함으로써, 제8~10족 금속화합물의 활성이 예측을 넘어 향상되기 때문이라고 추측된다. 또한, 일반식 (a1) 또는 (a2)로 표현되는 화합물이, 입체적 또는 전자적인 영향이 높은 것도 상정된다.

[0100] 알데하이드화합물의 합성은, 구체적으로는, 이하와 같이 하여 실시할 수 있다.

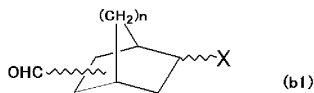
[0101] 우선, 용기 내에, 로듐화합물과, 인화합물과, 원료의 일반식 (a1) 또는 (a2)로 표현되는 화합물을 삽입한다. 거기에, 수소 및 일산화탄소 가스를 공급하면서, 온도 30~120℃, 압력 0.1~1.0MPa, 반응 시간 1~8시간으로 하이드로포밀화 반응을 실시할 수 있다. 또한, 유상(油相)만의 균일 반응계 또는 수층(水層) 및 유층(油層)으로 이루어지는 2층 반응계를 적절히 선택하여 하이드로포밀화 반응을 실시할 수 있다.

[0102] 이에 따라, 일반식 (a1) 또는 (a2)로 표현되는 화합물을 하이드로포밀화하여, 알데하이드화합물이 합성된다.

[0103] 또한, 하이드로포밀화 반응은, 무용제 중에서 실시할 수도 있고, 치환 또는 무치환의 방향족 화합물, 치환 또는 무치환의 지방족 탄화수소화합물, 알코올을 사용할 수 있으며, 예를 들면 톨루엔, 벤젠, 헥세인, 옥테인, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 오르소다이클로로벤젠, 에탄올, 펜타놀, 옥타놀 등의 용제 중에서 실시할 수도 있다. 본 실시형태에 있어서의 하이드로포밀화 반응은, 고농도에 있어서의 반응성도 뛰어나기 때문에, 무용제 중에서 하이드로포밀화 반응을 실시할 수 있다. 이에 따라, 용매를 증류하여 제거하는 공정 등이 필요 없어지기 때문에, 공정이 간편한 것이 되고, 또한 용적 효율도 향상되며, 생산 효율도 뛰어나다.

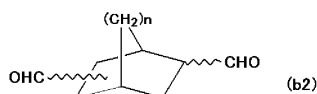
[0104] 본 실시형태의 제조방법에 따라, 일반식 (a1)의 화합물로부터 하기 일반식 (b1)로 표현되는 알데하이드화합물이 합성된다. 일반식 (a2)의 화합물로부터 하기 일반식 (b2)로 표현되는 알데하이드화합물이 합성된다.

**화학식 10**



[0105]

**화학식 11**



[0106]

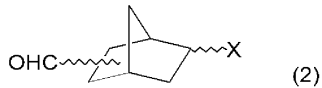
[0107] n이 1 또는 2이고 X가 수소원자 이외인 경우, 일반식 (b1) 또는 (b2)로 표현되는 화합물은, 「2위와 5위가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위와 6위가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 따라, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0108] 또한, n이 0이고 X가 수소원자 이외인 경우, 일반식 (b1) 또는 (b2)로 표현되는 화합물은, 시스형, 트랜스형 중 어느 것으로서 얻을 수 있으며, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0109] 일반식 (b1) 또는 (b2) 중, X 및 n은, 일반식 (a1) 또는 (a2)와 같은 의미이다.

[0110] 본 실시형태에서는, 일반식 (b1)로 표현되는 화합물이 바람직하게 얻어지며, 해당 화합물로서는, 하기 일반식 (2)로 표현되는 화합물을 들 수 있다.

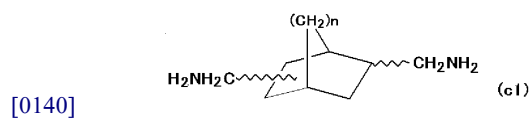
화학식 12



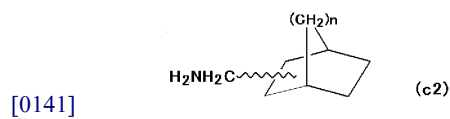
- [0111]
- [0112] 식 (2) 중, X는 일반식 (1)와 같은 의미이다.
- [0113] 또한, 일반식 (2)로 표현되는 알데하이드화합물은, 「비사이클로[2.2.1]헵테인의 2위가 치환기 X로 치환되고, 5위가 알데하이드기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위가 치환기 X로 치환되고, 6위가 알데하이드기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 따라, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.
- [0114] 하이드로포밀화 반응 종료 후, 후술하는 정제 공정을 실시하여, 목적으로 하는 알데하이드화합물을 얻을 수 있다.
- [0115] <알데하이드화합물의 정제방법>
- [0116] 본 실시형태의 알데하이드화합물의 정제방법은, 상술한 바와 같이 하여 얻어진 알데하이드화합물을 포함하는 반응 용액에, 물 및 하기의 염기화합물을 첨가하여, 그 반응 용액을 중화하는 공정과, 중화된 상기 반응 용액을 증류하는 공정을 포함한다.
- [0117] 알데하이드화합물을 포함하는 반응 용액에는, 상기 일반식 (b1) 또는 (b2)로 표현되는 알데하이드화합물, 인화합물 및 로튬을 포함하는 화합물이 포함된다. 또한, 본 실시형태에 있어서의 「로튬을 포함하는 화합물」이란, 원료로 첨가한 로튬화합물과 인화합물 및 CO/H<sub>2</sub>가 착체를 형성하고 있는 화합물, 및 유리되어 있는 로튬화합물 모두를 포함한다.
- [0118] 또한, 반응 용액에 물 및 염기화합물을 첨가할 경우에는, 물과 염기화합물 수용액을 첨가해도 되고, 염기화합물 수용액만을 첨가해도 된다.
- [0119] 혼합할 물의 양에 관하여는, 혼합물의 용액 총량에 대해 2.0~10.0중량%, 바람직하게는 5.0~9.0중량%, 더욱 바람직하게는 6.0~9.0중량%이다. 이 물의 양에는, 염기화합물 수용액의 물의 양도 포함된다.
- [0120] 본 실시형태의 반응에 사용되는 염기화합물은, 주기표 제I족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염, 주기표 제II족의 금속의 탄산염 및 탄산수소염으로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0121] 염기화합물로서는, 예를 들면 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등을 들 수 있다.
- [0122] 여기서, 염기화합물을 첨가한 시점에서 염기화합물 및 인화합물 유래의 반응생성물(불순물)의 석출, 또한, 증류 후의 부잔(釜殘, still residue)과 같이 반응생성물(불순물)이 석출되어 버리는 경우가 있다. 그 때문에, 공업적인 제법이라는 관점에서 염기화합물은, 탄산수소칼륨 및 탄산칼륨을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 칼륨을 포함하는 염기를 사용하는 것에 따르면, 상술한 반응생성물(불순물)의 석출을 억제할 수 있다.
- [0123] 이 중에서도 탄산칼륨은 물에 대한 용해도가 높아, 고농도 수용액을 조제할 수 있다. 이러한 관점에서, 중화 효율을 높게 할 수 있고, 또한, 입수가 용이하다는 것에서 대량 생산시에 있어서도 적합하게 사용할 수 있다.
- [0124] 알데하이드화합물의 정제는, 구체적으로는, 이하와 같이 하여 실시할 수 있다.
- [0125] 용기 내에, 로튬을 포함하는 화합물, 인화합물 및 일반식 (b1) 또는 (b2)로 표현되는 화합물의 혼합물을 삽입한다. 거기에, 물을 첨가하여 온도 40~80℃ 바람직하게는, 40~50℃에서, 상압(常壓), 반응 시간 2~10시간으로 처리를 실시한다.
- [0126] 다음으로 염기화합물 수용액을 첨가하여 중화 처리를 실시한다. 이 중화 처리의 조건은 제조 스케일 등에 따라 적절하게 설정할 수 있는데, 해당 중화 처리는 40℃ 이상 50℃ 이하의 온도범위에서 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 압력 조건은 상압이 바람직하며, 반응 시간으로서, 1~2시간에 중화를 실시하는 것이 바람직하다.

- [0127] 또한, 본 실시형태에서는 이 중화 처리 후, 감압 하에 증류 정제를 실시한다.
- [0128] 이들의 공정에 따라, 일반식 (b1) 또는 (b2)로 표현되는 알데하이드화합물의 안정성을 유지하면서, 인화합물 유래의 화합물을 적합하게 분리할 수 있다. 이에 따라, 전(前) 공정에서 얻어진 알데하이드화합물의 수율을 유지하면서, 인화합물 유래의 화합물이 분리제거된 알데하이드화합물을 얻을 수 있다.
- [0129] 또한, 본 실시형태의 정제 공정에서는, 물을 첨가하여 가열 처리를 실시한 후, 염기화합물 수용액을 첨가한다. 그때, 상술한 온도범위로 염기화합물 수용액을 첨가함으로써, 과도한 냉각을 필요로 하지 않고, 효율적으로 반응계의 중화를 실시할 수 있다. 즉, 상술한 온도범위로 중화를 실시함으로써, 알데하이드화합물의 안정성을 유지하면서, 생산 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0130] 후술하는 본 실시형태의 아민화합물의 제조방법, 또한 해당 제조방법에 따라 얻어진 아민화합물을 사용한 이소시아네이트화합물의 제조방법은, 알데하이드화합물의 정제방법을 하나의 공정으로서 포함하므로, 더 나아가 이들의 목적 화합물의 생산성 및 수율이 뛰어난 것이 된다.
- [0131] <아민화합물의 제조방법>
- [0132] 본 실시형태의 아민화합물의 제조방법은, 이하의 공정을 포함한다.
- [0133] 공정 (a) : 제8~10족 금속화합물과 인화합물의 존재 하에서, 상기 일반식 (a1) 또는 (a2)로 표현되는 화합물을 수소 및 일산화탄소와 반응시킨다.
- [0134] 공정 (b) : 공정 (a)에서 얻어진 알데하이드화합물을 암모니아와 반응시키고 동시에, 촉매의 존재 하에서 수소와 반응시킨다.
- [0135] 본 실시형태의 아민화합물의 제조방법은, 상술한 알데하이드화합물의 제조방법을 공정 (a)로서 포함한다. 그 때문에, 공정 (a)에서, 알데하이드화합물의 생산성 및 수율이 뛰어난 것으로부터, 더 나아가 목적 화합물인 아민화합물의 생산성 및 수율도 뛰어난 것이 된다.
- [0136] 또한, 공정 (a)는, 상기 「알데하이드화합물의 제조방법」에 있어서의 공정과 동일하므로, 설명을 생략한다.
- [0137] 공정 (b)에서는, 공정 (a)에서 얻어진 상기 일반식 (b1) 또는 (b2)로 표현되는 알데하이드화합물을, 암모니아와 반응시켜서 이미노화합과 동시에, 촉매의 존재 하에서 수소 첨가함으로써, 아민화합물을 합성한다.
- [0138] 촉매로서는, 니켈, 백금, 팔라듐, 루테튬 등의 금속촉매 등을 사용할 수 있다. 알데하이드화합물이 치환기로서 시아노기를 갖는 경우, 수소환원에 의해  $-CH_2-NH_2$ 기가 생성된다.
- [0139] 이와 같이, 공정 (b)에서, 상기 알데하이드화합물이 갖는 알데하이드기가 이미노화에 의해 아미노기가 되고, 시아노기도 수소환원에 의해 아미노기가 되기 때문에, 2개의 아미노기를 갖는 하기 일반식 (c1)로 표현되는 아민화합물이 합성된다. 또한, 일반식 (b1)의 X가 수소원자인 알데하이드화합물을 사용한 경우는, 하기 일반식 (c2)로 표현되는 아민화합물이 합성된다.

**화학식 13**



**화학식 14**



[0142] 식 (c1) 또는 (c2) 중, n은 일반식 (a1) 또는 (a2)와 같은 의미이다.

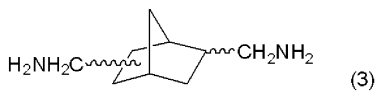
[0143] n이 1 또는 2인 경우, 일반식 (c1)로 표현되는 화합물은, 「2위와 5위가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위와 6위가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 따라, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0144] 또한, n이 0인 경우, 일반식 (c1)로 표현되는 화합물은, 시스형, 트랜스형 중 어느 것으로서 얻을 수 있으며, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0145] n이 1 또는 2인 경우, 일반식 (c2)로 표현되는 화합물은, 엔도체 또는 엑소체로 얻을 수 있고, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0146] 일반식 (c1)의 화합물이 바람직하게 얻어지며, 해당 화합물로서는, n이 1인, 이하의 화학식 (3)의 화합물을 들 수 있다.

**화학식 15**



[0147] 또한, 화학식 (3)으로 표현되는 아민화합물은, 「비사이클로[2.2.1]헵테인의 2위 및 5위가 아미노메틸기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위 및 6위가 아미노메틸기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 따라, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0149] 상기 이미노화 및 수소 첨가 반응은, 구체적으로는, 이하와 같이 하여 실시할 수 있다. 우선, 반응 용기 내에, 알데하이드화합물, 용제, 촉매를 넣고, 암모니아 가스를 취입한다. 그리고, 1MPa 정도의 압력까지 수소를 압입하고, 100℃ 정도까지 승온하고, 수소를 공급하면서 해당 온도 및 압력 하에서, 1~10시간 정도 반응시킨다. 용매로서는, 예를 들면, 탄소수 1~8의 알코올, 물 등이 적합하게 사용될 수 있다.

[0150] 또한, 반응 종료 후, 통상의 촉매 여과, 탈용매, 정제 공정 등을 실시하여, 목적으로 하는 아민화합물을 얻을 수 있다.

<이소시아네이트화합물의 제조방법>

[0152] 본 실시형태의 이소시아네이트화합물의 제조방법은, 이하의 공정을 포함한다.

[0153] 공정 (a) : 제8~10족 금속화합물과 인화합물의 존재 하에서, 상기 일반식 (a1) 또는 (a2)로 표현되는 화합물을 수소 및 일산화탄소와 반응시킨다.

[0154] 공정 (b) : 공정 (a)에서 얻어진 알데하이드화합물을 암모니아와 반응시킴과 동시에, 촉매의 존재 하에서 수소와 반응시킨다.

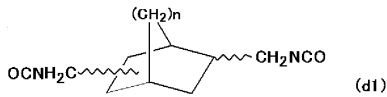
[0155] 공정 (c) : 공정 (b)에서 얻어진 아민화합물을, 카르보닐화제와 반응시킨다.

[0156] 본 실시형태의 이소시아네이트화합물의 제조방법은, 상술한 알데하이드화합물의 제조방법을 공정 (a)로 포함한다. 그 때문에, 공정 (a)에서, 알데하이드화합물의 생산성 및 수율이 뛰어난 것으로부터, 더 나아가 목적 화합물인 이소시아네이트화합물의 생산성 및 수율도 뛰어난 것이 된다.

[0157] 또한, 공정 (a)는, 상기 「알데하이드화합물의 제조방법」에 있어서의 공정과 동일하고, 공정 (b)는, 상기 「아민화합물의 제조방법」에 있어서의 공정과 동일하므로, 설명을 생략한다.

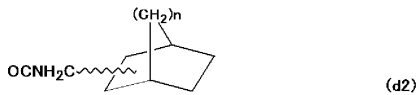
[0158] 공정 (c)에서는, 공정 (b)에서 얻어진 일반식 (c1) 또는 (c2)로 표현되는 아민화합물을, 소정의 조건에서 카르보닐화제와 반응시킴으로써, 하기 일반식 (d1) 또는 (d2)로 표현되는 이소시아네이트화합물이 합성된다. 카르보닐화제로서는 포스겐, 요소 유도체, 카보네이트 유도체, 일산화탄소 등을 사용할 수 있다.

화학식 16



[0159]

화학식 17



[0160]

[0161]

식 (d1) 또는 (d2) 중, n은 일반식 (a1) 또는 (a2)와 같은 의미이다.

[0162]

n이 1 또는 2인 경우, 일반식 (d1)로 표현되는 화합물은, 「2위와 5위가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위와 6위가 소정의 기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 따라, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0163]

또한, n이 0인 경우, 일반식 (d1)로 표현되는 화합물은, 시스형, 트랜스형 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

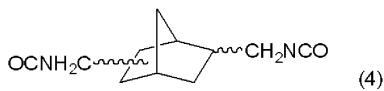
[0164]

n이 1 또는 2인 경우, 일반식 (d2)로 표현되는 화합물은, 엔도체 또는 엑소체로서 얻을 수 있고, 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0165]

일반식 (d1)의 화합물이 바람직하게 얻어지며, 해당 화합물로서는, n이 1인, 이하의 화학식 (4)의 화합물을 들 수 있다.

화학식 18



[0166]

[0167]

또한, 화학식 (4)로 표현되는 이소시아네이트화합물은, 「비사이클로[2.2.1]헵테인의 2위 및 5위가 이소시아나토메틸기로 치환된 화합물(이하, 2, 5체)」, 또는 「2위 및 6위가 이소시아나토메틸기로 치환된 화합물(이하, 2, 6체)」 중 어느 것, 또는 이들을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수 있다. 또한, 2, 5체 및 2, 6체는, 각각, 치환기의 입체 배치에 따라, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

[0168]

공정 (c)는, 카르보닐화제로서 포스겐을 사용할 경우, 구체적으로는, 우선, 반응 용기 내에, 아민화합물과 용매를 장입하고, 염산에 의해 염산 염화시킨 후에 포스겐과 반응시키는 방법이나, 직접 포스겐과 반응시켜, 카바모일클로라이드화합물을 얻은 후에, 열분해시키는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 반응 종료 후, 통상의 정제 공정 등을 실시하여, 목적으로 하는 이소시아네이트화합물을 얻을 수 있다.

[0169]

또한, 카르보닐화제로서 포스겐을 사용할 경우의 반응 용매로서는, 특별히 제한은 되지 않지만, 조염(造鹽) 반응시에는 염산의 용해도가 크고, 포스겐화 반응시에는 포스겐의 용해도가 크며, 또한 염산 용해도가 작은, 고비점(高沸点) 유기 방향족 화합물 또는 에스터 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 고비점 유기 방향족 화합물로서는, 1,2-다이에틸벤젠, 1,3-다이에틸벤젠, 1,4-다이에틸벤젠, 이소프로필벤젠, 1,2,4-트라이메틸벤젠, 아틸벤젠, 다이아틸벤젠, 트리아틸벤젠, 도데실벤젠, p-시멘, 쿠멘메틸페닐에테르, 에틸페닐에테르, 다이이소아밀에

테르, n-헥실에테르, 오르소다이클로로벤젠, 파라클로로톨루엔, 브롬벤젠, 1,2,4-트라이클로로벤젠 등을 들 수 있다. 또한, 에스터 화합물로서는, 특별히 제한되지 않지만, 아세트산이소아밀, 아세트산이소옥틸 등의 아세트산에스터가 바람직하다. 이들 예시 용매 중에서, 본 발명을 실시하는 데에 특히 바람직한 용매는, 방향족 할로젠 화합물이다.

[0170] 본 실시형태에 따라 얻어지는 이소시아네이트화합물은, 광학 재료의 원료, 도료로서 사용할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 따라 얻어지는 아민화합물은, 도료, 경화제의 원료로서 사용할 수도 있다.

[0171] **실시예**

[0172] 이하, 실시예 등에 따라 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들 실시예 등으로 한정되는 것은 아니다.

[0173] [참고예]

[0174] [비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르보나이트릴의 합성]

[0175] 1000ml 오토클레이브에, 순도 95% 다이사이클로펜타디엔 195.0g(1.40몰)과, N-니트로소다이페닐아민 0.36g(1.8 밀리몰)을 첨가한 아크릴로나이트릴 163.6g(3.08몰)을 장입하고, 교반 하, 160℃에서 5시간 반응 후, 더 승온하여 180℃에서 2시간 반응해서 종료했다. 얻어진 비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르보나이트릴을 포함하는 반응액은, 355.6g으로, 분석한바 비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르보나이트릴을 331.2g(2.78몰) 함유하고 있었다. 얻어진 비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르보나이트릴 328.2g(2.75몰)을 포함하는 반응액 352.4g을, 500밀리리터의 플라스크에 장입하고, 감압 하, 증류를 실시하여, 주유분(主留分)으로서 비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르보나이트릴 300.7g(2.52몰)을 얻었다.

[0176] [제조예 1]

[0177] [2-시아노-5-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]

[0178] 내용적 0.5리터의 SUS316L제 전자 교반식 오토클레이브에, 로뎀아세틸아세토나토다이카르보닐 3.7mg (0.014mmol), 참고예에서 얻어진 비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르보나이트릴 168.73g(1.4mol), 트라이페닐포스파이트 4.45g(14.3mmol), 톨루엔 59.0g을 장입하고, 25℃에서 교반하여, Rh촉매 조정액 232.2g을 얻었다. 또한, 조건 (1)~(3)은 이하와 같았다.

[0179] · 로뎀 사용량(조건 (1)): 비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르보나이트릴 1mol에 대해, 로뎀아세틸아세토나토다이카르보닐에 포함되는 로뎀이 10ppmmol

[0180] · 인화합물량 (a)(조건 (2)): 트라이페닐포스파이트(mol)/로뎀아세틸아세토나토다이카르보닐에 포함되는 로뎀(mol): 1000

[0181] · 인화합물량 (b)(조건 (3)): 트라이페닐포스파이트(mol)/비사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르보나이트릴(mol): 0.01

[0182] 계속해서, 질소로 충분히 치환한 후, 일산화탄소/수소=체적비 50/50의 혼합가스로 충분히 치환했다. 동일 가스로, 오토클레이브 내의 압력이 0.6MPaG이 될 때까지 압입한 후, 교반 하, 100℃로 승온하여 하이드로포밀화 반응을 개시했다. 반응의 진행과 함께 오토클레이브 내의 압력이 저하하기 때문에, 압력이 0.6MPaG를 유지하도록, 연속적으로 혼합가스를 공급하고, 또한 액온(液溫)이 80℃를 유지하도록 조정하여, 6시간 반응을 실시했다. 반응 종료 후, 질소로 계 내의 혼합가스를 퍼지하고, 2-시아노-5, (6)-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 반응액을 241.0g 얻었다. 그 반응액을 분석한바, 2-시아노-5-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인을 208.8g(1.4mol) 함유하고 있었다.

[0183] 동일한 조작을 10회 반복하여, 2-시아노-5-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인을 2088.0g(14.0mol) 함유한 반응액을 합쳐서 2410.0g 얻었다.

[0184] [실시예 1]

[0185] [2-시아노-5-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인의 정제]

[0186] 환류(還流) 냉각관, 교반익(攪拌翼), 온도계가 부착된 내용적 2리터의 4구 반응 플라스크에, 제조예 1에서 얻어진 반응액으로부터 용액 263.8g(2-시아노-5-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인을 228.6g(1.53mol)), 물 14.0g을 장입, 교반하여 40℃까지 승온하고, 10시간 교반했다. 얻어진 용액을

분석한바, 2-시아노-5-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인을 228.6g(1.53mol) 함유하고 있으며, 트라이페닐포스파이트는, 검출되지 않았다.

- [0187] 상기 혼합용액에 20중량% 탄산수소칼륨 수용액을 6.4g(0.012mol)을, 40~45℃의 온도범위 내에서 pH7.0이 될 때까지 적하(滴下)하고, 1시간~2시간 교반했다.
- [0188] 계속해서, 감압 하 증류 정제를 실시하여, 2-시아노-5-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인을 222.9g(1.49mol) 포함한 용액 235.9g(수율 97.5%)을 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR차트를 도 1에 나타낸다.
- [0189] 감압 하 증류 후, 육안으로 부잔(釜殘)을 확인한바, 염의 석출은 확인되지 않았다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0190] [실시에 2~5, 비교예 1~3]
- [0191] 중화에 사용하는 탄산수소칼륨 수용액을, 표 1에 나타난 염기화합물의 20중량%수용액으로 대신한 이외는 실시예 1의 방법과 동일하게, 알데하이드화합물을 정제했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0192] [실시에 6]
- [0193] [2, 5-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2, 6-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]
- [0194] 내용적 0.5리터의 스테인리스제 전자 교반식 오토클레이브에, 실시예 1에서 얻어진 2-시아노-5-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2-시아노-6-포밀비사이클로[2.2.1]헵테인 89.5g(0.6mol), 메탄올 89.5g, 및 망간을 함유한 코발트-알루미늄 합금을 전개하여 얻은 라니 코발트 촉매(코발트 94질량%, 알루미늄 3.5질량%, 망간 2.1질량%) 4.5g(건조 질량)을 넣고, 암모니아 가스 24.5g(1.44mol)을 투입했다.
- [0195] 이어서, 질소로 충분히 치환한 후, 계속해서 수소로 치환했다. 그리고, 오토클레이브 내의 압력이, 1.2MPaG가 될 때까지 수소를 압입한 후, 교반 하, 100℃로 승온하여 반응을 개시했다. 반응의 진행과 함께 오토클레이브 내의 압력이 저하하기 때문에, 압력이 1.2MPaG를 유지하도록 연속적으로 수소를 공급하고, 또한 액온이 100℃을 유지하도록 조정하여, 6시간 수소화 반응을 실시했다.
- [0196] 실온까지 냉각을 실시하고, 여과로 촉매 라니 코발트를 제거한 후에 암모니아, 메탄올을 4kPa, 60℃에서 증류하여 제거하고, 2, 5-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2, 6-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 용액 102.0g을 얻었다.
- [0197] 얻어진 2, 5-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2, 6-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 용액 102.0을 200ml 플라스크에 장입하고, 감압 하, 증류를 실시하여, 정제된 2, 5-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2, 6-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인의 혼합물을 79.0g 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR 차트들도 2에 나타낸다. 동일한 조작을 2회 반복하여, 정제된 2, 5-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2, 6-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인의 혼합물을 158g 얻었다.
- [0198] [실시에 7]
- [0199] [2, 5-비스이소시아나토메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2, 6-비스이소시아나토메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인의 합성]
- [0200] 환류 냉각관, 교반익, 온도계, 가스 취입관, 원료 장입관이 부착된 내용적 2리터의 5구 반응 플라스크에 오르소다이클로로벤젠 958g을 장입하고, 원료 조에 실시예 6에서 얻어진 2, 5-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2, 6-비스아미노메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인 154.2g(1.0몰) 및, 오르소다이클로로벤젠 702g을 넣었다. 다음으로, 0.1MPa 하에서, 반응 용기를 120℃로 승온 후, 염산 취입관으로부터 염산 가스를 43.8g/hr의 속도로, 원료 조로부터 용매로 희석한 아민을, 원료 장입 펌프로 428.1g/hr의 속도로, 동시에 장입을 시작하여, 2시간에 걸쳐 전량을 장입했다. 또한 염산 가스를 20g/hr로 장입하면서, 1시간 숙성을 실시했다. 반응 종료 후, 다음으로, 염산염 반응 매스를 160℃로 승온 후, 포스겐 취입관으로부터, 포스겐을 100g/hr(1.0몰/hr)로 취입하여, 온도를 유지하면서 6시간 반응했다. 반응 종료 후, 질소로 계 내의 미반응 포스겐 및, 염산 가스를 퍼지, 탈용매하여, 2, 5-비스이소시아나토메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2, 6-비스이소시아나토메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인을 포함하는 용액 200.9g을 얻었다. 또한, 감압 하 증류를 실시하여, 순도 99.0%의 2, 5-비스이소시아나토메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인 및 2, 6-비스이소시아나토메틸-비사이클로[2.2.1]헵테인의 혼합물 175.7g을 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR 차트들도 3에 나타낸다.

[0201] 또한, 상기 실시예에서는, 비사이클로[2.2.1]헵테인의 2위 및 5위가 치환된 화합물 (2, 5체) 및 2위 및 6위가 치환된 화합물 (2, 6체)의 혼합물이 얻어지는 예를 들었지만, 반응 조건에 따라 2, 5체 또는 2, 6체 중 어느 것을 얻을 수도 있다. 또한, 2, 5체는, 치환기의 입체 배치에 따라, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다. 2, 6체에서도 동일하게, 엔도-엔도체, 엔도-엑소체, 엑소-엑소체 중 어느 것으로서 얻을 수 있고, 또는 이들 중 적어도 2종을 임의의 비율로 포함하는 혼합물로서 얻을 수도 있다.

표 1

	염기화합물	알데하이드 화합물의 수율:%	염석출
실시예1	KHCO <sub>3</sub>	97.5	없음
실시예2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	95.7	없음
실시예3	NaHCO <sub>3</sub>	95.8	있음
실시예4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	96.6	있음
실시예5	CaCO <sub>3</sub>	93.5	있음
비교예1	NaOH	19.9	있음
비교예2	KOH	25.6	없음
비교예3	Ca(OH) <sub>2</sub>	36.3	있음

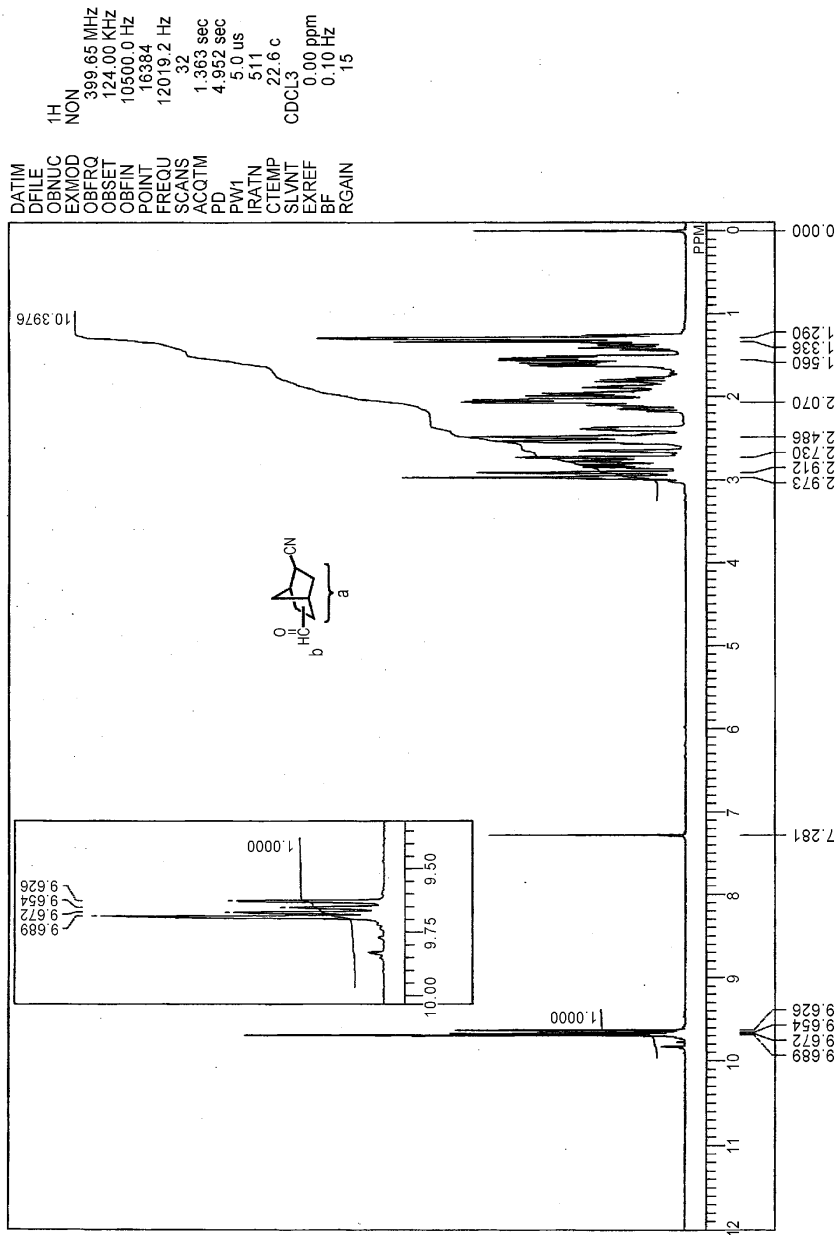
[0202]

[0203] 실시예 1~실시예 5에서는 알데하이드화합물을, 90% 이상의 높은 수율로 얻을 수 있었던 것에 대해, 비교예 1~비교예 3에서는 50% 이하의 저수율로 밖에 알데하이드화합물을 얻을 수 없었다. 또한, 실시예 1 및 실시예 2에서는 부잔에, 염기화합물 및 인화합물 유래의 불순물의 석출은 확인되지 않아, 공업적으로 유리한 것이 나타났다.

[0204] 이 출원은, 2012년 11월 9일에 출원된 일본출원 특원 2012-247464호를 기초로 하는 우선권을 주장하며, 그 개시의 전부를 여기에 원용한다.

도면

도면1



도면2

