

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.24 (1992) No.2

---

1,3

Development of Production Process of 1,3-Dimethyladamantane

# 1,3-ジメチルアダマンタンの製造法の開発\*

川崎製鉄技報  
24 (1992) 2, 97-101

## Development of Production Process of 1,3-Dimethyladamantane

要旨

Ni, Ni-ケイソー土, Cu-Cr, Pd-C, Pt-C, Rh-C, Ru-Cを用いた。分析は Thermon 1 000 カラムを用いたガスクロマトグラフで行った。

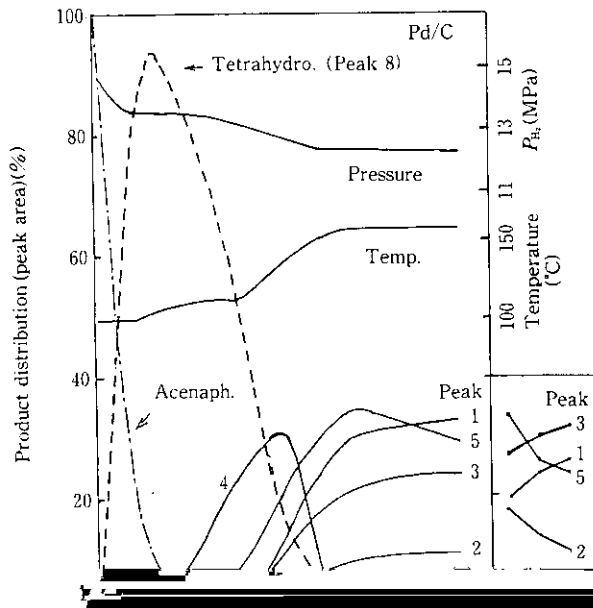
## 2.2 異性化反応

固体触媒<sup>9)</sup> および  $AlCl_3$  系触媒で検討した。ここでは  $AlCl_3$  系触媒の場合を示す。反応条件の検討および反応解析のための実験には主として 300 ml のフラスコを用いた。所定量の溶剤（主として 1,2-ジクロロエタン=DCE）と  $AlCl_3$  をフラスコに仕込み、原料の PHA を溶剤で希釈した後、室温でフラスコ内に滴下した。反応物

に達した。これに比べ、Pd-C ではピーク 1-3 と 5 がほぼ同程度生成した。Ni, Ru, Rh, Pd では  $150^\circ C$  以下でもほぼ全量がパーヒドロ体になるが、Pt-C では  $150^\circ C$ , 2 h では未反応成分が 56%、テ

い温度が必要であった。以上のように、パーヒドロ体の生成という観点からは Cu-Cr を除けば各触媒とも水添性能を有するが、PHA 異性体組成は触媒に大きく依存することがわかった。

一次スクリーニングの結果では触媒により生成物の分布に大きな差異が認められたので、各触媒について、転化率を変えて生成物の



### 3.2 PHA の異性化反応

#### 3.2.1 AlCl<sub>3</sub>系触媒での異性化反応の特徴<sup>10)</sup>

3環式炭化水素を AlCl<sub>3</sub>を用いて異性化することによりアダマンタン類が得られることはすでに知られている。PHA からは 1,3-DMA が得られることになるが、このとき用いる溶媒により反応の内容が非常に異なる。各種のハロゲン化炭化水素などを用いて反応を行ったが、DCE 以外の溶媒ではいずれも著しく低収率であり、アダマンタン骨格まで転移していない物質がほとんどであった。DCE を溶媒とすると、反応中次第に AlCl<sub>3</sub> が溶解し、それにつれて高収率で 1,3-DMA が生成する。反応終了後の生成物を加水分解せずにそのまま放冷しても AlCl<sub>3</sub> の析出は全く見られず、均一系のみであった。したがって、AlCl<sub>3</sub> は単に溶解したのではなく、DCE に可溶性錯体を形成し、この錯体が実際の触媒種であると考えられる。

次に、AlCl<sub>3</sub>-DCE 系において、AlCl<sub>3</sub>/PHA、AlCl<sub>3</sub>/DCE の重量比および反応条件の最適化結果の例を示す Fig. 3 は生成

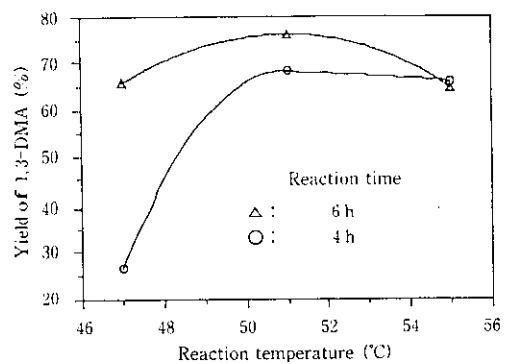


Table 3 Measured and calculated rate-constants of the reactions (1) and (2)

Reaction	Appr. cat. concentration $C(Al)$ (mol/l)	Appr. rate constant $k(nAl)$ (1/h)	Rate-constant $k(n)$ (l/mol. h)
$n=1$ PHA → 1-ETA	0.13	1.81	13.6
	0.27	2.93	10.9
	0.54	3.9	7.3
	0		16.6 <sup>a)</sup>
$n=2$ 1-ETA	0.13	0.149	1.11
	0.27	0.258	0.96

## 4.2 誘導体の展開と用途

## 5 結 言

の構造を有しているが、現状では工業的規模で生産されていないため極めて高価であり、医薬品原料などの特定用途に少量使用されているとみられる。しかし、今回の開発により、需要が拡大すれば妥

当り、コールドタール中に含まれるアセナフテンを原料として、1,3-ジメチルアダマンタンを高収率で製造できる製造法を確立し、すでに中間規模での製造を行ってきた。