
1,3-ジメチルアダマンタンの製造法の開発

Development of Production Process of 1,3-Dimethyladamantane

成瀬 義弘(Yoshihiro Naruse) 高木 克彦(Katuhiko Takagi) 鈴木 利英(Toshihide Suzuki)

要旨：

アセナフテン原料とする 1,3-ジメチルアダマンタン (1,3-DMA) の製造方法を検討した。この方法では、アセナフテンを水素添加してパーヒドロアセナフテン (PHA) を得て、PHA を異性化して 1,3-DMA を生成する。PHA には4種の異性体が存在するが、これらの同定を行った。また、触媒と反応条件と適切に選択することにより、PHA の異性体 (cis, trans) を高選択率で合成することができる。PHA を $\text{AlCl}_3\text{-DCE}$ (1,2-ジクロロエタン) 系触媒により異性化することにより、1,3-DMA が得られる。 $\text{AlCl}_3\text{-DCE}$ 系は錯体を形成して有効な触媒として作用し、80%以上の収率で 1,3-DMA が合成できる。異性化反応の律速段階は PHA からのアダマンタン骨格の生成ではなく、1-エチルアダマンタンから 1,3-DMA の生成過程にあることが示された。

Synopsis：

A reaction scheme of 1,3-dimethyladamantane (1,3-DMA) from acenaphthene derived from coal tar has been studied. Perhydroacenaphthene (PHA) is obtained by hydrogenation of acenaphthene, and then PHA is converted to 1,3-DMA by isomerization. The authors identified four isomers of PHA. Suitable selection of a catalyst and reaction conditions can lead to a specific isomer such as cis- or trans-PHA with high selectivity. For example, cis- and trans-forms are obtained using Rh/C and Ni/SiO₂ as catalysts, respectively. 1,3-DMA is obtained with a yield of more than 80% by the use of the $\text{AlCl}_3\text{-DCE}$ catalyst system, which forms an efficient complex as a catalyst for isomerization. The rate determining step of the isomerization reaction was found to be in the course of 1-ETM→1,3-DMA, not in the course of formation of the adamantane skeleton.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

Development of Production Process of
1,3-Dimethyladamantane

成瀬 義弘

Yoshihiro Naruse
ハイテック研究所 化学
研究センター 主任研
究員(課長)**

高木 克彦

Katuhiko Takagi
ハイテック研究所 化学
研究センター 主任研
究員(樹長)・工博

鈴木 利英

Toshihide Suzuki
ハイテック研究所 化学
研究センター 主任研
究員(課長)

1 緒 言

コールタール中に含まれるアセナフテンを原料とする1,3-ジメチルアダマンタン(1,3-DMA)の製造方法を確立した。

アダマンタンは3個のシクロヘキサンで構成される特徴的な構造を有する化合物である。アダマンタン骨格は分子に歪のない安定な構造であるため、機能性樹脂の原料や医薬品の原料として注目されている¹⁾。

アダマンタンは種々の酸触媒により、炭素数10の3環式炭化水素を骨格異性化することにより合成することができ、各種の方法が提案されている²⁻⁴⁾。しかし、アダマンタン類の中でも特に有用な、すなわち誘導体合成時の選択性の高い1,3-DMAの製造法に関しては、Y型ゼオライト触媒⁵⁾や塩素処理したPt担持アルミナ触媒⁶⁾を用いた方法が知られているが、いずれも工業的製造法としては満足できるものではない。著者らはアセナフテンを水素化してパーヒドロアセナフテン(PHA)とし、これを異性化することにより1,3-DMAを得るプロセス(Fig. 1の反応経路)の技術開発を検討し、中間規模での製造法を確立した。

本報告では、まず、この開発過程で得られた各反応の基礎的な検

要旨

アセナフテンを原料とする1,3-ジメチルアダマンタン(1,3-DMA)の製造方法を検討した。この方法では、アセナフテンを水素添加してパーヒドロアセナフテン(PHA)を得て、PHAを異性化して1,3-DMAを生成する。PHAには4種の異性体が存在するが、これらの同定を行った。また、触媒と反応条件を適切に選択することにより、PHAの異性体(cis, trans)を高選択率で合成することができる。PHAを AlCl_3 -DCE(1,2-ジクロロエタン)系触媒により異性化することにより、1,3-DMAが得られる。 AlCl_3 -DCE系は錯体を形成して有効な触媒として作用し、80%以上の収率で1,3-DMAが合成できる。異性化反応の律速段階はPHAからのアダマンタン骨格の生成ではなく、1-エチルアダマンタンから1,3-DMAの生成過程にあることが示された。

Synopsis:

A reaction scheme of 1,3-dimethyladamantane (1,3-DMA) from acenaphthene derived from coal tar has been studied. Perhydroacenaphthene(PHA) is obtained by hydrogenation of acenaphthene, and then PHA is converted to 1,3-DMA by isomerization. The authors identified four isomers of PHA. Suitable selection of a catalyst and reaction conditions can lead to a specific isomer such as cis- or trans-PHA with high selectivity. For example, cis- and trans-forms are obtained using Rh/C and Ni/SiO₂ as catalysts, respectively.

1,3-DMA is obtained with a yield of more than 80% by the use of the AlCl_3 -DCE catalyst system, which forms an efficient complex as a catalyst for isomerization. The rate determining step of the isomerization reaction was found to be in the course of 1-ETA→1,3-DMA, not in the course of formation of the adamantane skeleton.

討結果について述べ、次に製品である1,3-DMAの仕様および用途展開の可能性を紹介する。

2 実 験

2.1 水素添加反応

2種のオートクレーブA(内容積150 mlの電磁誘導回転攪拌式)およびB(内容積60 ml振盪式)を用いて水素添加反応の触媒スクリーニングおよび反応条件の選定を行った。いずれの実験においても、水素初圧は一定(9.8-19.6 MPa)とし、温度(100-200°C)、反応時間(1-7 h)、触媒比(0.5-4 wt%)を変えて反応させた。原料のアセナフテンは触媒スクリーニングの段階では試薬(東京化成

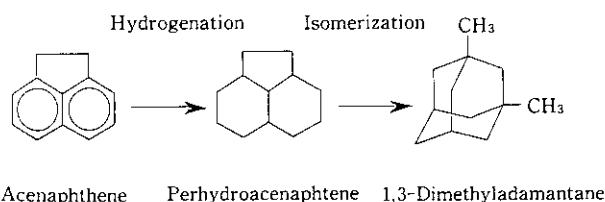


Fig. 1 Schematic diagram of the reaction paths for 1,3-DMA

* 平成4年1月10日原稿受付

** 現鉄鋼研究所 表面処理研究部被覆・複合材料研究室長

製)をそのまま用いた。触媒の一次スクリーニングでは、ラネー 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⁶⁾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。反応物の入ったフラスコをオイルバスにて所定温度まで加熱して反応を行った。生成物の分析は、水を加えて触媒を加水分解後、ガスクロマトグラフィー (GC) にて行った。原料の PHA はアセナフテンの全水添により合成して用いた。溶剤および AlCl_3 は工業薬品を用いた。さらに、反応機構検討のために用いた 1-エチルアダマンタン (1-ETA) は 1,3-DMA 製造時に副生したものを精密蒸留により得た。1-ETA の純度は 97% 以上であった。

3 結果と考察

3.1 アセナフテンの水素化による PHA の合成

3.1.1 触媒スクリーニング

反応装置 B を用い、触媒のスクリーニングを行った。各種反応条件で行った結果の一部を Table 1 に示す。Table 1 には生成物を GC の保持時間の順にピーク番号 1-8 で示した。低転化率では保持時間 16.7 min にテトラヒドロ体 (ピーク 8), 7.3-11.2 min にヘキサヒドロ体以上の水素化物と推定されるピークが 6 個確認されるが水添度を高めるとピークは 4 個になる。後述のように、これらのピークが 4 種存在することが知られている⁷⁾ PHA の異性体に対応するものである。

Cu-Cr 系触媒は 1 環のみを水添しやすく、テトラヒドロ体が高収率で得られたが、PHA の製造には不適切である。Ru-C, Rh-C では、ピーク 5 が大きいのが特徴であり、90% 以上の選択率で生成している。Ni-ケイソー土の場合にも低温域ではピーク 5 が比較的大

きいが、高温域ではピーク 1+3 が大きくなり、Run 4 では 96% 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°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°C, 2 h では未反応成分が 56%, テトラ体が 41% であり、パーヒドロ体まで水素化するためにはより高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選択率との関係を検討した。この実験はサンプリング管を備えた実験装置 A を用いた。結果の一例 (Pd-C) を Fig. 2 に示す。Pd-C の場合、テトラヒドロ体 (ピーク 8) は 100°C, 反応時間 1 h で 90% 以上の高収率となり、その後減少した。ピーク 8 が減少するのともなっており、ピーク 4 が増大する。さらに、ピーク 4 の減少にともない、ピーク 1-3 および 5 が増加した。Fig. 2 の b は装置 B で水素ガス吸収が停止した時点で、反応を停止した場合の結果を示しているが、高温ほどピーク 2 および 5 が減少し、ピーク 1 および 3 が増加した。

3.1.2 PHA 異性体の同定と選択的合成

Fig. 2 および他の実験 (Ru-C, Ni 系触媒) における生成物組成の時間的变化からピーク 4 と 6, ピーク 2 と 5, ピーク 1 と 3 がそれぞれ対になって、変化することが示された。この事実から、アセナフテン→テトラヒドロ体→ピーク 4, 6→ピーク 2, 5→ピーク 1, 3 のような逐次反応が起きていると考えられる。PHA の異性体は 4 種存在することが知られており⁷⁾、ピーク 1-3 および 5 が PHA であると考えられたので、これらのピークの同定を試みた。まず、精密蒸留によりアセナフテン水素化物からピーク 1-3 および 5 に相当する成分のみを分取した。次に、ピーク 1-3 および 5 の成分が同一の分子式を有し、PHA 異性体であることを確認するためにガスクロマトグラフィー-質量分析 (GC-MS) および元素分析を行った。

GC-MS により、1-3 および 5 に相当するピークは EI マスペクトルのパターンは完全に一致することおよび最大分子量のピークの質量は 164 で、 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ の分子式で示される PHA であることが

Table 1 Result of catalyst screening

Run No.	Catalyst	Cat. ^{a)} (wt%)	Temp. (°C)	P_{H_2} (MPa)	React. Time (h)	Peak areas (%)							
						Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8
1	Ni/SiO ₂	2	100	13.2	7.0	0.2	0.7	0.5	14.0	11.0	0.3	0.0	73.2
2	Ni/SiO ₂	2	150	13.2	2.5	6.1	8.5	10.8	0.0	74.5	0.0	0.0	0.0
3	Ni/SiO ₂	4	200	19.6	1.5	29.4	21.6	33.7	0.0	15.2	0.0	0.0	0.0
4	Ni/SiO ₂	4	200	19.6	7.0	45.0	1.7	51.0	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0
5	Raney Ni	2	200	13.2	7.5	18.9	8.3	37.4	0.0	35.4	0.0	0.0	0.0
6	Cu-Cr	2	200	13.2	4.6	0.2	0.3	28.3	0.0	9.3	0.8	0.0	61.1
7	Cu-Cr	4	200	19.6	7.0	0.4	0.2	0.8	3.0	1.3	0.1	0.0	94.2
8	Ru-C	2	150	14.7	1.0	0.1	0.8	5.3	0.0	93.8	0.0	0.0	0.0
9	Ru-C	2	175	14.7	0.8	0.1	0.9	5.0	0.0	94.0	0.0	0.0	0.0
10	Rh-C	2	100	9.8	1.5	0.2	1.7	6.0	0.0	91.9	0.0	0.0	0.0
11	Pd-C	2	150	14.7	4.0	20.0	18.3	27.5	0.0	34.1	0.0	0.0	0.0
12	Pt-C	2	150	14.7	2.0	0.1	0.1	0.2	1.1	1.5	0.0	0.0	41.1
13	Pt-C	2	200	14.7	3.5	6.6	5.2	20.3	0.0	67.8	0.0	0.0	0.0

^{a)} catalyst/PHA

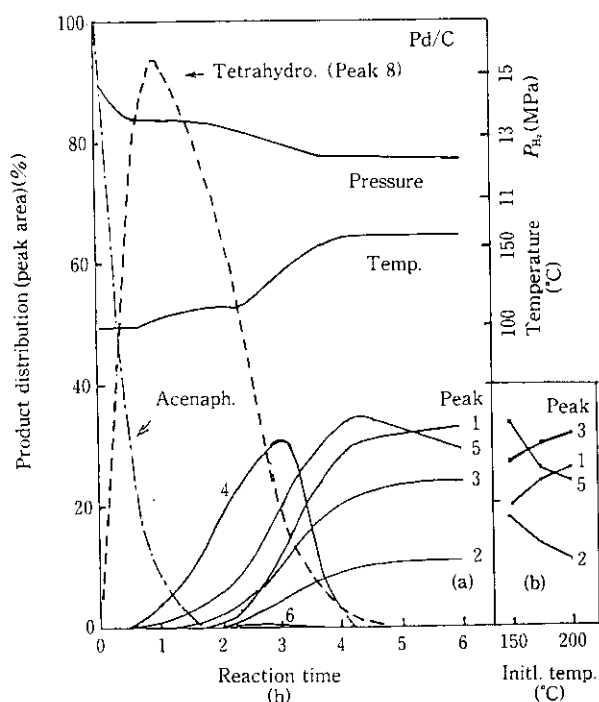


Fig. 2 Change in product distribution with time (a) and with initial temperature (b)

わかった。また、蒸留で得た留分を元素分析した結果は $H/C=1.70$ となり、理論値の $H/C=1.67$ とよく一致した。

次に、PHA 異性体の沸点と構造を推定した。沸点 (BP) 既知の多環芳香族分子の GC ピークの保持時間 (RT) の関係は次式で与えられる。

$$BP = 7.34 RT + 124.53 \quad (\text{相関係数 } r^2 = 0.999)$$

ピーク 1-3 および 5 の PHA の沸点はこの式から推定できる。Table 2 には、検量時と測定時の RT のずれをアセナフテンを基準にして補正した保持時間値と上式から算出される沸点の推算値を示す。デカリンの cis, trans 異性体の沸点差が 8.5°C であることおよびピーク 1 と 3 は高温反応時の主成分であることを考慮すると、ピーク 1-3 および 5 は Table 2 に示す 4 種の異性体であると推定できる。

Table 2 Identification of gaschromatograph peaks and boiling point estimated by gaschromatography

	Retention time (min)	BP estimated $^\circ\text{C}$	Structure of PHA
Peak 1	11.93	211.6	trans-exo
Peak 2	12.78	217.8	cis-exo
Peak 3	13.66	224.1	trans-endo
Peak 5	14.71	231.8	cis-endo

BP: boiling point

PHA: perhydroacenaphthene

以上のようにして、今回検討した触媒では、Cu-Cr 系以外のいずれを用いてもほぼ 100% の収率で PHA を得ることができた。しかし、特定の異性体を得るためには、触媒の選択が重要である。例えば、Rh-C では cis-endo-PHA が 92% の選択率で得ることができ⁸⁾、また、Ni-ケイソー土では trans-PHA が 96% の選択率で得られた⁹⁾。

3.2 PHA の異性化反応

3.2.1 AlCl_3 系触媒での異性化反応の特徴¹⁰⁾

3 環式炭化水素を AlCl_3 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_3 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_3 の析出は全く見られず、均一系のままであった。したがって、 AlCl_3 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_3 -DCE 系において、 AlCl_3 /PHA、 AlCl_3 /DCE の重量比および反応条件などを検討した結果の例を示す。Fig. 3 は生成物分布の経時変化を示す。実験は AlCl_3 /PHA/DCE=1/4/12 (重量比)=1/3.2/16.1 (モル比)、反応温度 50°C で行った。これより明らかに、本反応は典型的な逐次反応であり、原料である PHA が骨格転移して 2 級炭素にエチル基が結合した 2-エチルアダマンタン (2-ETA) が生成し、次にこのエチル基が橋頭位の炭素に転移して 1-エチル体 (1-ETA) となり、最後にエチル基の転移によって最も安定な 1,3-DMA が生成する。このように、 AlCl_3 -DCE 系触媒では、適当な触媒量および反応条件を採用することにより、80% 以上の収率で 1,3-DMA を得ることが可能である。

本反応の温度の影響を調べた結果を Fig. 4 に示す。 AlCl_3 全量の溶解に 7 h 以上必要な温度 47°C では反応速度が小さく、4 h では収率 26% にすぎなかった。 AlCl_3 がほとんど溶解しない 45°C では収率はさらに低く、本反応は AlCl_3 の溶解によって著しく反応速度が促進されることがわかった。一方、温度を 55°C とすると AlCl_3 の溶解速度も反応初速度も大きい、重質物の生成が起り、収率は低下した。したがって、本反応の反応温度は約 50°C が最適であると結論される。

3.2.2 異性化反応機構と動力学的検討¹¹⁾

アダマンタン転移反応においてはアダマンタン骨格が生じるまでの段階では非常に多くの中間体が生成し¹²⁾、アダマンタン骨格に至る過程を実験的に解析することは困難である。前述のように、本反応は典型的な逐次反応であるが、第 1 段の中間体である 2-エチルアダマンタン (2-ETA) は単離不可能であったので、本解析においては 2-ETA の寄与は無視し、PHA および 1-ETA の減少速度

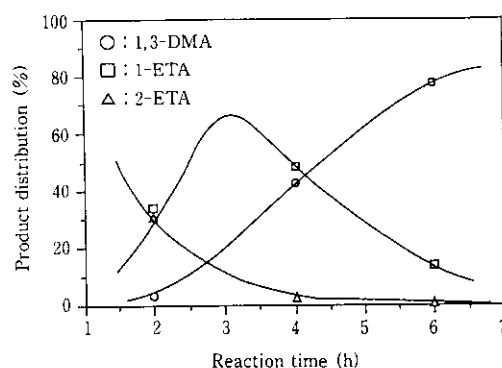


Fig. 3 Change in product distribution with time (Reaction conditions: AlCl_3 /PHA/DCE=1/4/12 (wt), 50°C)

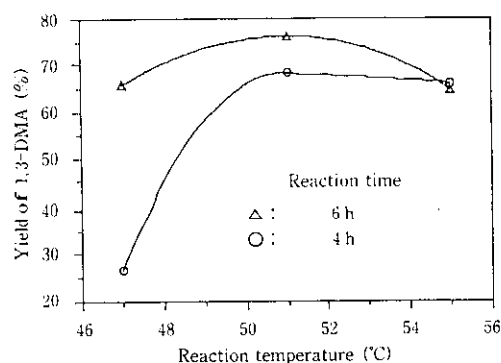
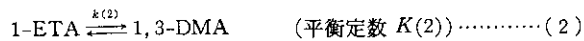
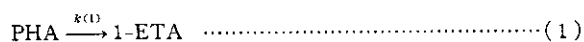


Fig. 4 Change in yield of 1,3-dimethyladamantane with reaction time (Reaction condition: $\text{AlCl}_3/\text{PHA}/\text{DCE}=1/3.5/12(\text{wt})$)

を測定した。また、他の副反応も取り扱いを容易にするためすべて無視した。なお、1-ETA と 1,3-DMA との間には平衡が存在しその平衡定数も既知⁷⁾なので、速度式の導出にあたり以下の二つの反応に分離して取り扱った。



したがって、式 (1) および (2) より、

$$-dC(P)/dt = k(1)C(\text{Al})C(P) = k(1, \text{Al})C(P) \dots\dots\dots (3)$$

$$-dC(E)/dt = k(2)C(\text{Al})C(E) - k(2')C(\text{Al})C(D) \\ = k(2, \text{Al})C(E) - k(2', \text{Al})C(D) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、Al, P, E および D はそれぞれ AlCl_3 , PHA, 1-ETA および 1,3-DMA を表し、C はモル濃度である。なお、式 (3) および (4) において、 $C(\text{Al})$ は、回分式反応であるため、厳密には時間の関数であるが、積分を容易にするため定数とみなし、新たな速度定数として触媒濃度を含んだ定数、 $k(n, \text{Al}) = k(n) \cdot C(\text{Al})$ ($n=1, 2$)、を定義した。

Fig. 5 は種々の AlCl_3/PHA 比で PHA の異性化反応を行い、式 (3) に基づいて片対数プロットを行った一例である。1-ETA を原料として異性化を行った場合も、式 (4) に基づく 1 次可逆プロットは良好な直線性を示し、式 (3) および (4) が速度式として妥当であることがわかった。

Table 3 に、これらの 1 次プロットの傾きから $k(n, \text{Al})$ (ここで $n=1$ は式 (1) の反応を、 $n=2$ は式 (2) の反応を表す) を求めた結果を示す。反応温度はいずれも 50°C である。さらに、 $k(n, \text{Al})$ を AlCl_3 の仕込み濃度 $C(\text{Al})$ で除し、速度定数 $k(n)$ を算出した。

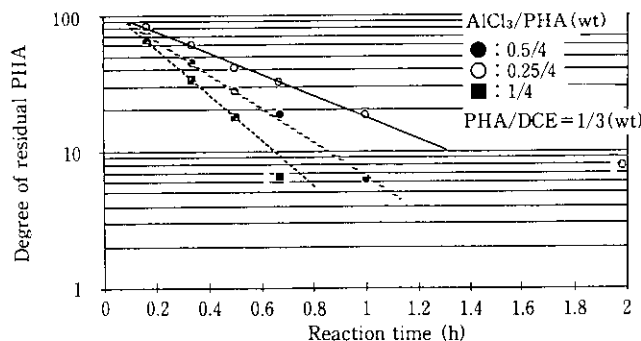


Fig. 5 Relationship between degree of residual perhydroacena-phthene and reaction time at 50°C

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

Reaction	Appr. cat. concentration $C(\text{Al})$ (mol/l)	Appr. rate constant $k(n\text{Al})$ (1/h)	Rate-constant $k(n)$ (l/mol. h)
$n=1$ $\text{PHA} \rightarrow$ 1-ETA	0.13	1.81	13.6
	0.27	2.93	10.9
	0.54	3.9	7.3
	0		16.6 ^{a)}
$n=2$ 1-ETA $\rightarrow$ 1,3-DMA	0.13	0.149	1.11
	0.27	0.258	0.96
	0.54	0.364	0.68
	0		1.25 ^{a)}

^{a)} Extrapolated value

$k(n)$ が真の速度定数であれば、 $C(\text{Al})$ によらず一定値となるはずであるが、 $C(\text{Al})$ が小さいほど、計算値は大きな値となった。そこで、 $C(\text{Al})=0$ の極限における $k(n)$ の値を外挿により求め、Table 3 に示した。この極限における $k(2)$ が $k(1)$ より一桁小さいことは、本反応の律速がアダマンタン骨格の生成過程ではなく、1-ETA が 1,3-DMA に異性化する段階であることを示している。

次に、PHA 減少速度の PHA 濃度依存性を調べた結果、 $C(P)=0.5\sim 2.3 \text{ mol/l}$ の範囲で -0.9 次の次数となった。一方、1-ETA 減少速度の濃度依存性はこれと異なり、 $C(E)\approx 1 \text{ mol/l}$ を境にそれより低濃度側では 0.6 次、高濃度側では -3 次となった。現状では、このような特異な濃度依存性を合理的に説明できないが、アダマンタン骨格が生成するまでの反応とアルキルアダマンタンのアルキル基転移反応とは反応機構が異なるためと考えられる。

4 製品の仕様と用途

4.1 製品仕様

アセナフテンを水素化して得られる高純度の PHA をさらに異性化して、1,3-DMA を高収率で得ることができる。また、反応条件を適切に選択することにより、1-ETA を比較的高収率で得ることができる。これらの反応生成物を適当な蒸留条件で精密蒸留することにより、高純度の 1,3-DMA および 1-ETA を得ることができる。現在、当社でサンプル出荷している 1,3-DMA, 1-ETA の仕様を Table 4 に示す。

Table 4 Specifications of the products

Item	1,3-Dimethyladamantane	1-Ethyladamantane
Molecular weight	164	164
Boiling point	203.5°C	225.8°C
Purity	1,3-DMA $>97\%$	1-ETA $>96\%$
Impurities	Various DMA $<1.5\%$ ETA $<0.5\%$ Others $<1.0\%$	Various DMA $>2.5\%$ 2-ETA $<1\%$ Others $<0.5\%$
Color	Colorless	Faint yellowish

4.2 誘導体の展開と用途

1,3-DMA および 1-ETA は、アダマンタン骨格に由来する独特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にすぎない。しかし、今回の開発により、需要が拡大すれば妥当な価格で 1,3-DMA を供給できる見通しがたったので、各種誘導体を含めた用途展開が期待される。1,3-DMA の誘導体に関しては、過去に Sun Oil 社などにより多くの特許が出願されている¹⁵⁾。当社においても、1-ビニルアダマンタン合成法¹⁶⁾をすでに検討しており、また、新規な DMA 誘導体¹⁷⁾を提案した。これらの中には、高性能高分子の原料となる DMA のジオール、ジカルボン酸、ビスフェノール、ジアクリレートなどがあり、ますます高性能、高耐熱性が要求されるエンジニアリングプラスチックなどの原料として利用されることが期待される。

5 結 言

コール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。

本反応に関して基礎実験で得られた知見を以下に整理する。

- (1) アセナフテンの水素化反応はテトラヒドロ体→ヘキサヒドロ体→パーヒドロ体と進行する逐次反応であり、Cu-Cr ではテトラヒドロ体が選択的に生成するが、Ni, Ru, Rh, Pd, Pt 系触媒ではほぼ定量的にパーヒドロ体 (PHA) が得られる。
- (2) PHA には 4 個の異性体が存在することが知られていたが、これを同定した。さらに、触媒と反応条件を選ぶことにより、特定の異性体を選択的に製造できる。
- (3) PHA を原料とし、AlCl₃-DCE 系触媒を用いることにより、温和な条件で 1,3-DMA を 80% 以上の収率で得ることができる。
- (4) アセナフテンから、1,3-DMA にいたるまでの反応速度を解析し、律速段階は 1-ETA→1,3-DMA の過程にあることを示した。

参 考 文 献

- 1) 富永一途, 芳賀雅美: 化学経済, (1985) 5, 20-30
- 2) P. Schleyer: *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957), 3292
- 3) 高砂香料工業㈱: 特公昭 51-20508
- 4) 出光興産㈱: 特公昭 52-12706
- 5) D. E. Johnston, M. A. McKervey, and J. J. Rooney: *J. Am. Chem. Soc.*, (1971), 2798
- 6) 高木克彦, 成瀬義弘: 1989 年度触媒研究発表会, 触媒学会, 長崎, (1989), 3D-04
- 7) A. Schneider, R. W. Warren, and E. J. Janoski: *J. Org. Chem.*, **31** (1966), 1617
- 8) 川崎製鉄㈱: 特開昭 62-265238
- 9) 川崎製鉄㈱: 特開昭 63-22036
- 10) 高木克彦, 成瀬義弘: 平成 3 年度触媒研究発表会, 触媒学会, 札幌, (1991), 3G-406
- 11) 高木克彦, 成瀬義弘: 平成 3 年度触媒研究発表会, 触媒学会, 札幌, (1991), 3G-407
- 12) 稲本善昭: 有機合成化学, **35** (1977), 550
- 13) Sun Oil Co.: U. S. Patent 3 356 719
- 14) Sun Oil Co.: U. S. Patent 3 594 427
- 15) Sun Oil Co.: U. S. Patent 3 626 017
- 16) 河合宏伊久, 三浦 弘, 浅見幸雄, 高木克彦, 松田常雄: 第 8 回触媒討論会, (1991), 4G-423
- 17) 川崎製鉄㈱: 特開平 2-145993