(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4659251号
(P4659251)
(45)発行日　平成23年3月30日(2011.3.30)　(24)登録日　平成23年1月7日(2011.1.7)

(51)Int.Cl.　F I
C07D 313/10 (2006.01)　C07D 313/10

請求項の数 2　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2001-87649(P2001-87649)
(22)出願日　平成13年3月26日(2001.3.26)
(65)公開番号　特開2002-284785(P2002-284785A)
(43)公開日　平成14年10月3日(2002.10.3)
審査請求日　平成19年9月26日(2007.9.26)

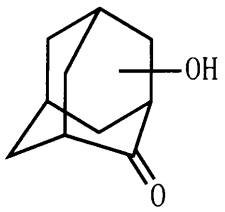
(73)特許権者　000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府大阪市北区梅田三丁目４番５号　毎日インテシオ
(74)代理人　100101362
弁理士　後藤　幸久
(72)発明者　井上　慶三
兵庫県姫路市飾東町大釜６２
(72)発明者　長野　慎哉
兵庫県姫路市余部区余部６１０－１－３－２

審査官　三上　晶子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．１３，８］ウンデカン－５－オン及びその（メタ）アクリル酸エステルの製造方法

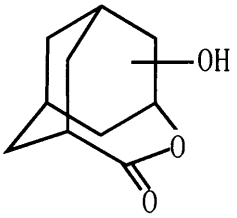
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）
【化１】



（１）

（式中記載のヒドロキシル基はアダマンタン環の橋頭位に結合している）
で表されるヒドロキシアダマンタノン類を、過酢酸と、酢酸エチル溶媒の存在下で反応させて、下記式（２）

【化２】



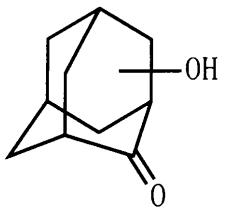
（２）

（式中記載のヒドロキシル基は４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン環の橋頭位に結合している）
で表されるヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを得ることを特徴とするヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンの製造方法。

【請求項２】

下記式（１）

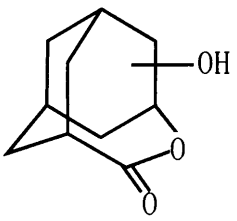
【化１】



（１）

（式中記載のヒドロキシル基はアダマンタン環の橋頭位に結合している）
で表されるヒドロキシアダマンタノン類を、過酢酸と、酢酸エチル溶媒の存在下で反応させて、下記式（２）

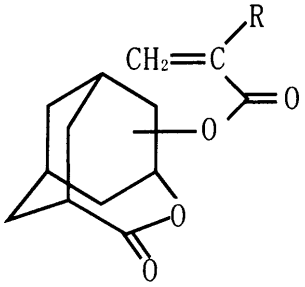
【化２】



（２）

（式中記載のヒドロキシル基は４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン環の橋頭位に結合している）
で表されるヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを得、該ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを、（メタ）アクリル酸又はその反応性誘導体と反応させて、下記式（３）

【化３】



（３）

（式中、Ｒは水素原子又はメチル基を示す。式中記載の（メタ）アクリロイルオキシ基は４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン環の橋頭位に結合している）
で表される（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］

ウンデカン－５－オンを得ることを特徴とする（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂などの機能性高分子の原料や、医薬、農薬その他の精密化学品の原料などとして有用なヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オン及びその（メタ）アクリル酸エステルの製造法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンの製造方法として、Ｓｂｏｒｎｉｋ．Ｖｙｓｏｋｅｎｏ．Ｓｋｏｌｙ．Ｃｈｅｍ．－Ｔｅｃｈｎｏｌ．，Ｐａｌｉｖ（１９８４），Ｄ４９，２０５－１５には、５－ヒドロキシ－２－アダマンタノンと平衡過酢酸又は平衡ギ酸を反応させる方法が報告されている。しかし、このような平衡過酸を用いた方法は、反応初期で基質のヒドロキシル基がアセチル化されやすい、温度制御が困難である、反応時間が長い等の問題点を有しているため、工業的製法としては必ずしも満足できるものではなかった。また、該ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンの（メタ）アクリル酸エステルの製造法についても、工業的に十分満足できる方法は知られていない。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オン及びその（メタ）アクリル酸エステルを高い収率で効率よく製造できる工業的に有利な製造法を提供することにある。

【０００４】

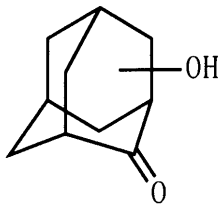
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、ヒドロキシアダマンタノン類を特定の過酸と反応させると、対応するヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンが高い収率で効率よく製造できることを見出し、本発明を完成させた。

【０００５】

すなわち、本発明は、下記式（１）

【化４】

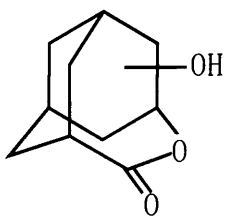


（１）

（式中記載のヒドロキシル基はアダマンタン環の橋頭位に結合している）

で表されるヒドロキシアダマンタノン類を、過酢酸と、酢酸エチル溶媒の存在下で反応させて、下記式（２）

【化５】



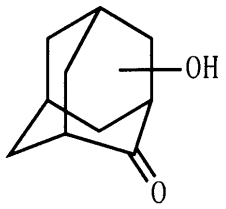
（２）

（式中記載のヒドロキシル基は４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン環の橋頭位に結合している）
で表されるヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを得ることを特徴とするヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンの製造方法を提供する。

【０００６】

本発明は、また、下記式（１）

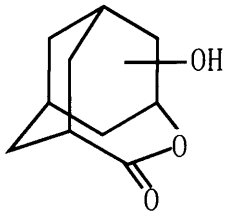
【化４】



（１）

（式中記載のヒドロキシル基はアダマンタン環の橋頭位に結合している）
で表されるヒドロキシアダマンタノン類を、過酢酸と、酢酸エチル溶媒の存在下で反応させて、下記式（２）

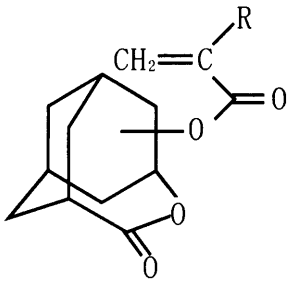
【化５】



（２）

（式中記載のヒドロキシル基は４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン環の橋頭位に結合している）
で表されるヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを得、前記ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを、（メタ）アクリル酸又はその反応性誘導体と反応させて、下記式（３）

【化６】

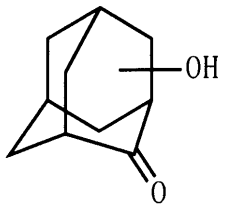


（３）

（式中、Ｒは水素原子又はメチル基を示す。式中記載の（メタ）アクリロイルオキシ基は４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン環の橋頭位に結合している）
で表される（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを得ることを特徴とする（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンの製造方法を提供する。

なお、本明細書では上記の発明のほか、下記式（１）

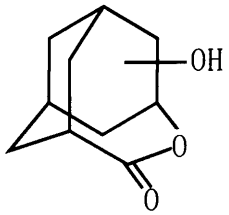
【化４】



（１）

（式中記載のヒドロキシル基はアダマンタン環の橋頭位に結合している）
で表されるヒドロキシアダマンタノン類を、脂肪族過カルボン酸と反応させて、下記式（２）

【化５】



（２）

（式中記載のヒドロキシル基は４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン環の橋頭位に結合している）
で表されるヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを得ることを特徴とするヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンの製造方法、についても説明する。

【０００７】

【発明の実施の形態】

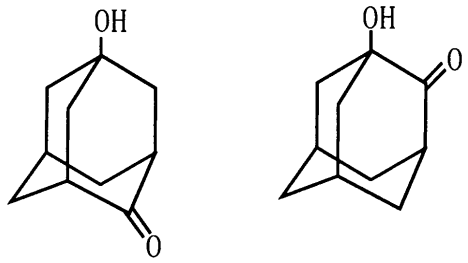
［ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンの製造］

本発明では、前記式（１）で表されるヒドロキシアダマンタノン類と脂肪族過カルボン酸とを反応させて、前記式（２）で表されるヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを生成させる。

【０００８】

前記式（１）に記載のヒドロキシル基はアダマンタン環の橋頭位に結合している。すなわち、前記式（１）で表されるヒドロキシアダマンタノン類は、下記式（１ａ）及び（１ｂ）の２種の何れかである。

【化７】



（１ａ）　　（１ｂ）

【０００９】

前記脂肪族過カルボン酸としては、例えば、過ギ酸、過酢酸、トリフルオロ過酢酸、過プロピオン酸などが含まれる。ここでは、脂肪族過カルボン酸は平衡過酸を除く意義である。脂肪族過カルボン酸の使用量は、例えば、反応に用いるヒドロキシアダマンタノン類１モルに対して、０．８～２モル程度、好ましくは０．９～１．５モル程度、さらに好ましくは０．９５～１．２モル程度である。

【００１０】

反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。前記溶媒としては、例えば、ｔ－ブチルアルコールなどのアルコール；クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；ベンゼンなどの芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなどのアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル；エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの鎖状又は環状エーテル；酢酸エチルなどのエステル；酢酸などの有機酸などが挙げられる。これらの溶媒は１種で、又は２種以上混合して用いられる。

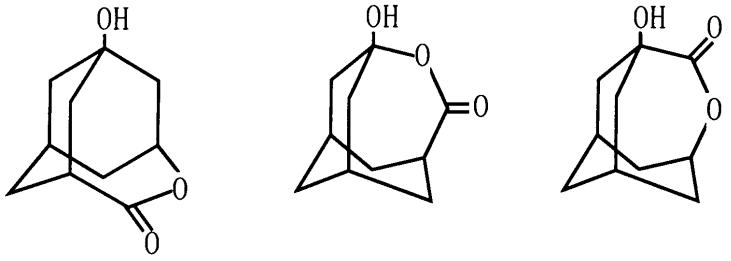
【００１１】

反応温度は、反応速度及び反応選択性を考慮して適宜選択できるが、一般には０～１００℃程度、好ましくは１０～６０℃程度である。反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式などの何れの方法で行ってもよい。

【００１２】

上記反応により、前記式（１ａ）又は（１ｂ）で表されるヒドロキシアダマンタノン類から、下記式（２ａ）、（２ｂ）又は（２ｃ）で表されるヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンが生成される。

【化８】



（２ａ）　（２ｂ）　（２ｃ）

【００１３】

反応で生成したヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンは、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段により、又はこれらを組み合わせることにより分離精製できる。

【００１４】

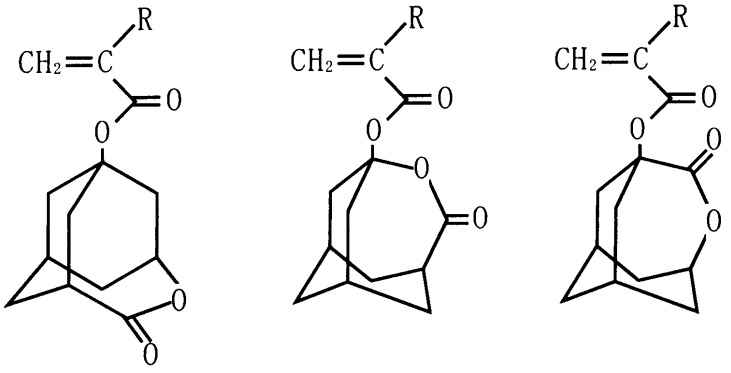
［（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンの製造］

（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンは、上記の方法により得られたヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンと、（メタ）アクリル酸又はその反応性誘導体とを反応させることにより得ることができる。

【００１５】

より具体的には、例えば、（１）ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンに、必要に応じてトリエチルアミン、ピリジン等の塩基の存在下、（メタ）アクリル酸クロリド等の（メタ）アクリル酸ハライドや（メタ）アクリル酸無水物などの（メタ）アクリル酸の活性な反応性誘導体を反応させたり、（２）ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンに、エステル交換触媒の存在下、（メタ）アクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸エステルを反応させたり、（３）ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを、強酸の存在下で（メタ）アクリル酸と反応させることにより、（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンを製造できる。これらの方法における反応条件は、通常のエステル製造法と同様である。なお、反応の際、重合を抑制するため、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤や酸素を導入することもできる。

【００１６】
上記の方法の中でも、（１）及び（３）の方法が収率や操作性等の点で好ましい。（１）の方法において、（メタ）アクリル酸の活性な反応性誘導体の使用量は、ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オン１モルに対して、例えば１～１０モル程度の範囲で適宜選択できる。この方法で用いる塩基としては、例えば、アルカリ金属（例えばナトリウム、カリウムなど）の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウムなど）の水酸化物、炭酸塩などの無機塩基；トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基などが挙げられる。好ましくは、トリエチルアミンなどの有機塩基が用いられる。塩基の使用量は、ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オン１モルに対して、例えば０～１０モル、好ましくは１～２モル程度である。
【００１７】
（３）の方法において、（メタ）アクリル酸の使用量は、ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オン１モルに対して、例えば１～１０モル程度の範囲で適宜選択できる。この方法で用いる強酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｔ－トルエンスルホン酸等のスルホン酸；強酸性イオン交換樹脂などが挙げられる。強酸の使用量は、ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オン１００重量部に対して、例えば０．１～１５重量部、好ましくは１～１２重量部程度である。前記（３）の方法では、反応速度を速めるため、副生する水を共沸蒸留等により留去しつつ反応を進行させるのが好ましい。共沸溶媒として、例えば、トルエン等を使用できる。
【００１８】
上記反応により、前記式（２ａ）、（２ｂ）又は（２ｃ）で表されるヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンから、下記式（３ａ）、（３ｂ）又は（３ｃ）で表される（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンが生成される。
【化９】



（３ａ）　（３ｂ）　（３ｃ）

（式中、Ｒは水素原子又はメチル基を示す）
【００１９】
反応で生成した（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンは、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段により、又はこれらを組み合わせることにより分離精製できる。
【００２０】
こうして得られた（メタ）アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンは感光性樹脂等の機能性材料の原料や、医薬、農薬等の精密化学品の原料などとして使用できる。

【００２１】
【発明の効果】
本発明の方法によれば、ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オン及びその（メタ）アクリル酸エステルを高い収率で効率よく製造できる。また、反応試剤として平衡過酸ではなく脂肪族過カルボン酸を用いるので、アセチル化物を形成しにくくなり、反応制御を容易にできるとともに、反応時間を短縮できる。従って、本発明の方法は工業的な製造方法として極めて有用である。
【００２２】
【実施例】
以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。
【００２３】
実施例１
滴下ロート、凝縮器及び攪拌機を備えたフラスコに５－ヒドロキシ－２－アダマンタノン２０ｇ（１２０ミリモル）、酢酸エチル２００ｍＬを入れ、攪拌しながら５０℃まで昇温し、内温を５０～６０℃に制御しながら、滴下ロートから３０重量％過酢酸９．３ｇ（１２０ミリモル）の酢酸エチル（２１．７ｇ）溶液を３０分かけて滴下した。その後、５０℃で３時間攪拌を続けた。反応混合液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、目的の１－ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンが２１ｇ（１１６ミリモル）生成していた。収率は９７％であった。得られた反応液を濃縮し、これを氷冷下、攪拌して冷却晶析した後、さらにｎ－ヘキサンを加えて３０分間熟成させた。得られたスラリー溶液をろ過し、次いでろ物を、ｎ－ヘキサンにてリンスした後、減圧乾燥させたところ、１－ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンが１９．３ｇ（１０６ミリモル）白色固体として得られた。単離収率は８８％であった。
【００２４】
実施例２
攪拌機、温度計、冷却管、ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋ装置を備えた１Ｌ丸底フラスコに、実施例１の方法で得られた１－ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オン５０ｇ（２７４．３９ミリモル）、メタクリル酸１１８．１０ｇ（１３７１．９７ミリモル）、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．５ｇ（４．０３ミリモル）、トルエン４００ｇを加え、室温で攪拌した。空気を４００ｍＬ／分で流通させながら、硫酸２．６９ｇ（２７．４４ミリモル）を加え、還流しながら２０時間攪拌し、室温まで冷却した。この反応混合液を１０重量％炭酸ナトリウム水溶液４００ｍＬで３回洗浄し、さらに１０重量％食塩水４００ｍＬで２回洗浄後、５０℃で反応混合液が１２５ｇになるまで濃縮した。これを氷冷下、攪拌して冷却晶析した後、さらにジイソプロピルエーテル７５ｇを滴下して３０分熟成させた。得られたスラリー溶液を濾過後、ジイソプロピルエーテルでリンスし、減圧乾燥させたところ、１－メタクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オンが４３．６０ｇ（１７４．１９ミリモル）白色固体として得られた。収率は６３．５％であった。
【００２５】
実施例３
攪拌機、温度計を備えた２０００ｍＬ丸底フラスコに、実施例１の方法で得られた１－ヒドロキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オン１００ｇ（５４８．７ミリモル）、トリエチルアミン８３．３ｇ（８２３．１ミリモル）、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．１ｇ、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）６００ｇを加え、窒素雰囲気下、室温で攪拌した。この混合液に、アクリル酸クロライド７４．５ｇ（８２３．１ミリモル）とＴＨＦ２４０ｇの混合液を室温にて１時間かけて滴下した。室温にて３０時間攪拌した後、純水８４０ｇを加えて反応を停止させ、均一な溶液とした。これを減圧濃縮してＴＨＦを除去し、１０重量％炭酸ナトリウム水溶液を添加してＰＨ１０程度

に調整した。この水溶液と同量の酢酸エチルを用いて２回抽出して、目的物の酢酸エチル溶液を得た。これを減圧濃縮して酢酸エチルを除去した後、カラムクロマトグラフィー（ｎ－ヘキサン／酢酸エチル＝２／１）を用いて精製したところ、白色固体として１－アクリロイルオキシ－４－オキサトリシクロ［４．３．１．$1^{3,8}$］ウンデカン－５－オン１０６．２ｇ（４４９．４ミリモル）を得た。収率は８１．９％であった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０００－１２２２９４（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０７２６７４（ＪＰ，Ａ）
KROW,G.R., The Baeyer-Villiger oxidation of ketones and aldehydes, Organic Reactions(Hoboken, NJ, United States), １９９３年, pp.299-300, URL: http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/mrwhome/107610747/HOME

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07D493/00-497/22
C07D309/00-315/00
CAplus/REGISTRY(STN)