

(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3月16日(16.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/043533 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/10 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 23/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076311
- (22) 国際出願日: 2016年9月7日(07.09.2016)
- (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 2015-178297 2015年9月10日(10.09.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡 弘明(OKA Hiroaki); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 中村 剛(NAKAMURA Goh); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP). 藤田 英明(FUJITA Hideaki); 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号

福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所
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, 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, KN, KP, KR, 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, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BROMOALKYLADAMANTANE

(54) 発明の名称: ブロモアルキルアダマンタンの製造方法

(57) Abstract: One embodiment of the present invention provides a method for producing a bromoalkyladamantane, which includes causing a reaction between an alkyladamantane and bromine, and wherein: the reaction is carried out in the presence of a Lewis acid catalyst under solvent-free conditions; the alkyladamantane has a melting point of 50°C or less; and the supply amount (a mol) of the alkyladamantane and the supply amount (b mol) of bromine to a reactor satisfy the following condition. $1 \leq b/a \leq 1.75$

(57) 要約: 一実施形態によると、アルキルアダマンタンを臭素と反応させることを含むブロモアルキルアダマンタンの製造方法であって、前記反応は、無溶媒条件下およびルイス酸触媒の存在下で行われ、前記アルキルアダマンタンは融点が50°C以下であり、反応器へのアルキルアダマンタンの供給量 (a モル) および臭素の供給量 (b モル) が以下の条件を満たす方法が提供される。 $1 \leq b/a \leq 1.75$



WO 2017/043533 A1

明 細 書

発明の名称： ブロモアルキルアダマンタンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、機能性材料や電子材料の原料として有用なブロモアルキルアダマンタンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] アダマンタン誘導体は耐熱性に優れ透明性が高い特徴を有することから、耐熱性高分子等の機能性材料や半導体用レジスト等の電子材料に応用することが期待されている化合物である。中でも、アルキルアダマンタン誘導体は、上記用途において有用性が高いことが知られている。アダマンタン骨格の橋頭位は反応性が高い部位であり、アルキルアダマンタンの橋頭位に臭素原子が導入されたブロモアルキルアダマンタン（特に、モノブロモアルキルアダマンタンおよびジブロモアルキルアダマンタン）は、種々のアルキルアダマンタン誘導体を合成する原料として重要である。

[0003] アダマンタン類を臭素化する方法として、特許文献1に、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素溶媒中において、無水塩化第二鉄および／または無水臭化第二鉄の存在下、反応時間15時間でアダマンタンに臭素を反応させて、1,3-ジブロモアダマンタンを製造する方法が記載されている。

[0004] 特許文献2には、三臭化ホウ素および臭化アルミニウムなどのルイス酸存在下、反応温度65℃で1,3-ジメチルアダマンタン1モルに対し臭素2～4倍モルを反応させ、1,3-ジブロモ-5,7-ジメチルアダマンタンを製造する方法が記載されている。

[0005] 更に、特許文献3には、アダマンタンに対して5～15倍モルのハロスルホン酸を反応させてジハロゲン化アダマンタンを製造する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-145809号公報

特許文献2：特開平2-138139号公報

特許文献3：特開2003-146916号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載されるジブロモアダマンタンの製造方法では、化学物質排出把握管理促進法などで規制されるハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる必要があり、人体および環境への負荷の点で好ましくない。また、本発明者らの検討によれば、アダマンタンの代わりに1,3-ジメチルアダマンタンを当該製造方法で臭素化した場合、アダマンタン骨格における橋頭位以外の炭素原子で臭素化が進行した、モノブロモアルキルアダマンタン異性体（以下、モノブロモ異性体と称する）とジブロモアルキルアダマンタン異性体（以下、ジブロモ異性体と称する）が大量に生成した（以下、モノブロモ異性体とジブロモ異性体とを合わせて、「ブロモ異性体類」とも称する）。しかも、これら異性体は、目的生成物に対して臭素原子の置換位置のみが異なる異性体であるため、その性状は目的生成物と近似している。そのため、目的生成物とブロモ異性体類とを分離することは簡単ではなく、目的生成物であるブロモアルキルアダマンタンを高純度で得ることが難しい。

[0008] また、特許文献2に記載されるブロモアルキルアダマンタンの製造方法では、反応後に残存する過剰量の臭素および三臭化ホウ素を除去回収する設備が必要であり、製造コスト、操作性の点で好ましくない。

更に、特許文献3に記載されるジハロゲン化アダマンタンの製造方法では、アダマンタンに対して5～15倍モルの過剰のハロスルホン酸が必要であり、釜効率、廃棄物処理の点で好ましくない。

[0009] したがって、ブロモ異性体類の生成を低減させ、目的とする橋頭位の炭素原子が臭素化されたブロモアルキルアダマンタンを収率良く製造できる方法が求められている。また、過剰の臭素などを回収する工程および設備を必要とせず、人体および環境への負荷が高いハロゲン化炭化水素を溶媒として使

用しない、工業的に有利な製造方法を開発することが求められている。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ブロモアルキルアダマンタンを工業的に有利に製造する方法を見出し、本発明に到達した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0011] すなわち、本発明は、例えば次のとおりである。

[1] アルキルアダマンタンを臭素と反応させることを含むブロモアルキルアダマンタンの製造方法であって、

前記反応は、無溶媒条件下およびルイス酸触媒の存在下で行われ、

前記アルキルアダマンタンは融点が50℃以下であり、

反応器へのアルキルアダマンタンの供給量（aモル）および臭素の供給量（bモル）が以下の条件を満たす方法。

$$1 \leq b/a \leq 1.75$$

[2] 前記ルイス酸触媒がハロゲン化鉄およびハロゲン化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種であり、該ルイス酸触媒の使用量が前記アルキルアダマンタンの供給量に対し0.01～0.20倍モルの範囲である、[1]に記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[3] アルキルアダマンタンおよび該アルキルアダマンタンの橋頭位の炭素原子が臭素化されたモノブロモアルキルアダマンタンを、臭素と反応させることを含むブロモアルキルアダマンタンの製造方法であって、

前記反応は、無溶媒条件下およびルイス酸触媒の存在下で行われ、

前記アルキルアダマンタンは、融点が50℃以下であり、

反応器へのアルキルアダマンタンの供給量（aモル）、モノブロモアルキルアダマンタンの供給量（cモル）、および臭素の供給量（bモル）が以下の条件を満たす方法。

$$1 \leq b/(a+c/2) \leq 1.75$$

[4] 前記ルイス酸触媒がハロゲン化鉄およびハロゲン化アルミニウムか

ら選ばれる少なくとも一種であり、該ルイス酸触媒の使用量が前記アルキルアダマンタンの供給量と前記モノブロモアルキルアダマンタンの供給量の合計に対し0.01～0.20倍モルの範囲である、[3]に記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[5] 前記アルキルアダマンタンがジアルキルアダマンタンである、[1]～[4]のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[6] 前記アルキルアダマンタンがモノアルキルアダマンタンである、[1]～[4]のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[7] 反応温度が前記アルキルアダマンタンの融点以上58℃以下の範囲である、[1]～[6]のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[7-1] 前記アルキルアダマンタンが1,3-ジメチルアダマンタンまたは1-エチルアダマンタンであり、前記反応温度が0～58℃である、[7]に記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[8] 前記反応で得られたブロモアルキルアダマンタンからモノブロモアルキルアダマンタンを分離し、該モノブロモアルキルアダマンタンを前記反応器に再循環することをさらに含む、[3]～[7-1]のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[8-1] 前記アルキルアダマンタンの転化率が90～100%である、[1]～[8]のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[8-2] 生成物中のジブロモアルキルアダマンタンの含有量が、生成物中のアルキルアダマンタンとモノブロモアルキルアダマンタンの合計重量に対し重量比で、0.2倍以上4.0倍以下である[1]～[8-1]のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[8-3] 生成物中のブロモアルキルアダマンタンに対するブロモ異性体類の比{生成物中のモノブロモ異性体の割合(モル%) + 生成物中のジブロモ異性体の割合(モル%)} / {生成物中のモノブロモアルキルアダマンタ

ンの割合（モル％）＋生成物中のジブロモアルキルアダマンタンの割合（モル％）} × 100 が 20.0 以下である、[1] ～ [8-2] のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[0012] [9] 無溶媒条件下およびルイス酸触媒の存在下で、融点 50℃ 以下のアルキルアダマンタンを臭素と反応させるブロモアルキルアダマンタンの製造方法であって、反応器へのアルキルアダマンタンの供給量（a モル）および臭素の供給量（b モル）が、以下の条件を満たす方法。

$$1 \leq b/a < 2$$

[10] 前記ルイス酸触媒がハロゲン化鉄およびハロゲン化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種であり、該ルイス酸触媒の使用量が前記アルキルアダマンタンの供給量に対し 0.01 ～ 0.20 倍モルの範囲である、[9] に記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[11] 無溶媒条件下およびルイス酸触媒の存在下、融点 50℃ 以下のアルキルアダマンタンおよび該アルキルアダマンタンの橋頭位の炭素原子が臭素化されたモノブロモアルキルアダマンタンを、臭素と反応させることを含むブロモアルキルアダマンタンの製造方法であって、反応器へのアルキルアダマンタンの供給量（a モル）、モノブロモアルキルアダマンタンの供給量（c モル）、および臭素の供給量（b モル）が、以下の条件を満たす方法。

$$0.5 \leq b/(a + c/2) < 2$$

[12] 前記ルイス酸触媒がハロゲン化鉄およびハロゲン化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種であり、該ルイス酸触媒の使用量が前記アルキルアダマンタンの供給量と前記モノブロモアルキルアダマンタンの供給量の合計に対し 0.01 ～ 0.20 倍モルの範囲である、[11] に記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[13] 前記アルキルアダマンタンがジアルキルアダマンタンである、[9] ～ [12] のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[14] 前記アルキルアダマンタンがモノアルキルアダマンタンである、

〔 9 〕 ～ 〔 1 2 〕 のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

〔 1 5 〕 反応温度が前記アルキルアダマンタンの融点以上 5 8℃以下の範囲である、〔 9 〕 ～ 〔 1 4 〕 のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

〔 1 6 〕 前記反応で得られたブロモアルキルアダマンタンからモノブロモアルキルアダマンタンを分離し、該モノブロモアルキルアダマンタンを前記反応器に再循環することをさらに含む、〔 1 1 〕 ～ 〔 1 5 〕 のいずれかに記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。

発明の効果

〔0013〕 本発明の実施形態によると、機能性材料や電子材料の原料として有用なブロモアルキルアダマンタンの製造方法であって、所望するブロモアルキルアダマンタンを合成する際に不純物発生の原因になるブロモ異性体類の生成を低減させ、橋頭位の炭素原子が臭素化されたブロモアルキルアダマンタンを収率良く得ることができる方法が提供される。また、人体および環境への負荷が高いハロゲン化炭化水素を使用しない、工業的に有利な製造方法を提供することもできる。

発明を実施するための形態

〔0014〕 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

〔0015〕 上述したとおり、本実施形態のブロモアルキルアダマンタンの製造方法によると、所定の融点を有するアルキルアダマンタンを使用し、アルキルアダマンタンに対する臭素の供給量比を所定の範囲とすることで、不純物であるブロモ異性体類の生成量を抑えながら、所望のブロモアルキルアダマンタンを効率よく製造することができる。ここで、「ブロモアルキルアダマンタン」とは、アダマンタン骨格の橋頭位の炭素原子のみが臭素化されているアル

キルアダマンタンを意味し、特に、アダマンタン骨格の橋頭位の炭素原子の1つまたは2つが臭素化されているモノブロモアルキルアダマンタンおよびジブロモアルキルアダマンタンを意味する。一方、「ブロモ異性体類」とは、アダマンタン骨格の橋頭位以外に位置する炭素原子の1つ以上が臭素化されているブロモアルキルアダマンタンを意味する。したがって、例えば、アダマンタン骨格の橋頭位の炭素原子の1つと橋頭位以外に位置する炭素原子の1つがそれぞれ臭素化されているジブロモアルキルアダマンタンは、ブロモ異性体類に分類される。また、本明細書において、「橋頭位の炭素原子が臭素化された」という記載は、橋頭位の炭素原子のみが臭素化されていることを意味し、橋頭位の炭素原子に結合している水素原子が臭素で置換されることを意味する。

[0016] 本実施形態の方法によって得られるモノブロモアルキルアダマンタンおよびジブロモアルキルアダマンタンは、例えば、機能性材料や電子材料の原料として有用なアルキルアダマンタン誘導体の合成原料として使用されるが、特に、ジブロモアルキルアダマンタンは有用性が高い。上述したとおり、構造の類似性によりジブロモアルキルアダマンタンとブロモ異性体類とを分離することは簡単ではないため、不純物の少ない状態でジブロモアルキルアダマンタンを得られることは有益である。

[0017] また、本実施形態の方法においてジブロモアルキルアダマンタンと共に生成するモノブロモアルキルアダマンタンは液体であり、反応における溶媒としても作用する。したがって、ハロゲン化炭化水素等の人体に有害な物質を溶媒として使用する必要がないため、本実施形態の方法は安全性にも優れる。溶媒としてのモノブロモアルキルアダマンタンを、予め反応系に存在させておくことも、反応をスムーズに進行させるという観点で好ましい。

[0018] 反応により生成した、または反応せずに残存したモノブロモアルキルアダマンタンは、分離することにより、次の反応の溶媒として再利用することができる。また、本実施形態の方法では使用する臭素量が比較的少なく、過剰量の臭素を後処理する必要もない。さらに、反応工程も少なく、高温や高圧

等の厳しい条件下で反応を行う必要もない。したがって、本実施形態の方法は、簡便であり、経済的な観点においても優れている。

[0019] 以下、本実施形態の製造方法について、具体的に説明する。

本実施形態の製造方法は、無溶媒条件下およびルイス酸触媒の存在下で、融点 50℃以下のアルキルアダマンタン、若しくは、融点 50℃以下のアルキルアダマンタンおよび該アルキルアダマンタンの橋頭位の炭素原子が臭素化されたモノブロモアルキルアダマンタンを、臭素と反応させることを特徴とするブロモアルキルアダマンタンの製造方法である。

[0020] 本実施形態の製造方法で得られるブロモアルキルアダマンタンは、アダマンタン骨格の橋頭位の炭素原子の 1 個が臭素化されたモノブロモアルキルアダマンタン、および橋頭位の炭素原子の 2 個が臭素化されたジブロモアルキルアダマンタンであり、より好ましくは橋頭位の炭素原子の 2 個が臭素化されたジブロモアルキルアダマンタンである。

[0021] 本実施形態で原料として使用する融点 50℃以下のアルキルアダマンタンとして、1-エチルアダマンタン（融点 -60℃）、1-プロピルアダマンタン（融点 -1℃）、1-イソプロピルアダマンタン（融点 -20℃）、1-ブチルアダマンタン（融点 -12℃）などのモノアルキルアダマンタン、および 1,3-ジメチルアダマンタン（融点 -29.96℃）などのジアルキルアダマンタンが挙げられる。

[0022] 本実施形態の製造方法においてアルキルアダマンタンの臭素化反応で用いる臭素の使用量は、反応器へのアルキルアダマンタンの供給量（a モル）、および臭素の供給量（b モル）が、 $1 \leq b/a \leq 1.75$ の範囲を満たす量とするのが好ましく、 $1.3 \leq b/a \leq 1.75$ の範囲を満たす量とするのがより好ましい。また、アルキルアダマンタンとともにモノブロモアルキルアダマンタンを反応器に供給して反応を行う場合は、アルキルアダマンタンの供給量（a モル）、モノブロモアルキルアダマンタンの供給量（c モル）、および臭素の供給量（b モル）が、 $1 \leq b/(a+c/2) \leq 1.75$ の範囲を満たすような臭素使用量とするのが好ましく、 $1.2 \leq b/(a+c/2)$

2) ≤ 1.75 の範囲を満たすような臭素使用量とするのがより好ましく、
 $1.3 \leq b / (a + c / 2) \leq 1.70$ の範囲を満たすような臭素使用量とするのが特に好ましい。臭素使用量が前記範囲より少ないと、未反応のアルキルアダマンタンやモノブロモアルキルアダマンタンが残り、反応の効率が悪い。逆に前記範囲よりも多いと、ジブロモアルキルアダマンタンが多く生成し、溶媒として作用するモノブロモアルキルアダマンタンの生成量が少なくなる。そのため、反応液が反応途中で強固に固化し、攪拌ができないなど安定に製造することが難しくなる。

[0023] 本実施形態のアルキルアダマンタンの臭素化反応は、無溶媒下で行うのが好ましい。特開 2002-145809 号公報に記載されるようにハロゲン化炭化水素を溶媒として使用した場合、ブロモ異性体類の副生成量が大幅に増加するとともに、モノブロモアルキルアダマンタンが多く残存するため、モノブロモアルキルアダマンタンを回収およびリサイクルする必要がある。モノブロモアルキルアダマンタンを全てジブロモアルキルアダマンタンへ変換することで、回収／リサイクル工程を省略できるが、変換には臭素を更に過剰量供給するか反応時間を大幅に長くする必要があり、原料コストの増大や生産性の悪化等の問題が生じる。

また、飽和炭化水素を溶媒として使用することも考えられるが、反応速度が遅く、ジブロモアルキルアダマンタンは痕跡程度しか生成しない。

[0024] 本実施形態のルイス酸触媒としては、塩化鉄 (III) 無水物、臭化鉄 (III) 無水物などのハロゲン化鉄、または、無水塩化アルミニウム、無水臭化アルミニウムなどのハロゲン化アルミニウムが好ましく、塩化鉄 (III) 無水物、無水塩化アルミニウムがより好ましい。

[0025] ルイス酸触媒の使用量 (モル) は、アルキルアダマンタンの供給量とモノブロモアルキルアダマンタンの供給量の合計 (モル) に対し好ましくは 0.01 ~ 0.20 倍モル、より好ましくは 0.02 ~ 0.10 倍モル、特に好ましくは 0.03 ~ 0.10 倍モルである。触媒使用量がアルキルアダマンタンの供給量とモノブロモアルキルアダマンタンの供給量の合計に対し 0.

0.1 倍モル以上であれば十分な反応速度が得られ、未反応のアルキルアダマンタンまたはモノブromoアルキルアダマンタンを低減することができる。触媒使用量をアルキルアダマンタンの供給量とモノブromoアルキルアダマンタンの供給量の合計に対し 0.2 倍モル以下とすることで、廃棄物となる余剰の触媒の発生量を抑えられ好ましい。原料であるアルキルアダマンタンの転化率が大きくなるように触媒の種類および使用量を選択することが好ましく、好ましくは転化率が 90～100% であり、より好ましくは 95～100% であり、特に好ましくは 98～100% である。ここで、アルキルアダマンタンの転化率とは、アルキルアダマンタンの仕込み量に対する消費量の割合（モル%）を意味する。

[0026] 本実施形態の反応温度は特に限定されず、アルキルアダマンタンの融点～臭素の沸点まで広い範囲で設定可能である。しかし、高温であるほどブromo異性体類の副生成量が増加するため、反応温度はアルキルアダマンタンの融点以上 58℃ 以下が好ましく、アルキルアダマンタンの融点以上 50℃ 以下がより好ましい。アルキルアダマンタンの融点が 30℃ 以下の場合は、反応温度はアルキルアダマンタンの融点以上 30℃ 以下が更に好ましく、アルキルアダマンタンの融点が 0℃ 未満の場合は、反応温度は 0～30℃ が特に好ましい。

[0027] 例えば、アルキルアダマンタンとして 1, 3-ジメチルアダマンタン（融点 -29.96℃）または 1-エチルアダマンタン（融点 -60℃）を使用する場合には、反応温度は 0～58℃ であることが好ましく、20～55℃ であることがより好ましく、20～30℃ であることがさらに好ましく、20～25℃ であることが特に好ましい。

[0028] また、臭素を添加する際の温度も任意に選択しうるが、通常は上記反応温度と同じ温度で行う。添加時間も特に制限はないが、臭素添加を滴下により行う場合には、通常は 30～60 分で滴下を完了させる。滴下速度が速すぎると、反応熱により温度が上がり過ぎたり、副生成する臭化水素に同伴して滴下した臭素が系外へ出たりしてしまう。逆に滴下速度が遅すぎると、全体

の反応時間が長くなり効率的でない。

[0029] 本実施形態の反応時間は、反応温度などに左右されるため、一概に定めることができないが、通常1～5時間程度で充分である。

[0030] 本実施形態の反応方法は特に限定されず、加圧下で行うことも可能であるが、常圧下で行うのが最も簡便である。常圧下で反応器中に原料のアルキルアダマンタンとルイス酸触媒を仕込み、所定の反応温度で臭素を滴下して反応を行う半回分式の反応方法などが例示される。

[0031] 本実施形態の反応で得られる生成物中のジブロモアルキルアダマンタンの含有量は、得られた生成物中のアルキルアダマンタンとモノブロモアルキルアダマンタンの合計重量に対し重量比で、好ましくは0.2倍以上4.0倍以下、より好ましくは0.7倍以上3.5倍以下、さらに好ましくは1.0倍以上3.5倍以下、特に好ましくは2.0倍以上3.5倍以下である。上記範囲内であれば、無溶媒下でも反応生成物の流動性を維持することができ、安定してブロモアルキルアダマンタンを製造することができる。

[0032] 本実施形態の方法は、上述したとおり、不純物であるブロモ異性体類の生成量を抑えながら、所望のブロモアルキルアダマンタンを効率よく製造することができる点において優れている。具体的には、生成物中の所望のブロモアルキルアダマンタンに対するブロモ異性体類の比 {生成物中のモノブロモ異性体の割合（モル％）＋生成物中のジブロモ異性体の割合（モル％）} ÷ {生成物中のモノブロモアルキルアダマンタンの割合（モル％）＋生成物中のジブロモアルキルアダマンタンの割合（モル％）} × 100は、好ましくは20.0以下（例えば、1.0～20.0）、より好ましくは12.0以下（例えば、1.0～12.0）、さらに好ましくは8.0以下（例えば、1.0～8.0）、特に好ましくは4.0以下（例えば、1.0～4.0）である。

[0033] 本実施形態の反応で得られた生成物は、晶析、蒸留、抽出、カラムクロマトグラフィーなどの常法に従い精製することができる。具体的には、得られた反応液に純水を添加した後、ノルマルヘプタンで抽出し、中和、微量の残

存臭素の還元、および水洗を行う。次いでノルマルヘプタン溶媒を留去させ、メタノールなどの貧溶媒で結晶を析出させ、固液分離することにより、目的とする橋頭位の炭素原子が臭素化されたジブロモアルキルアダマンタンを得ることができる。

[0034] また、橋頭位の炭素原子が1つ臭素化されたモノブロモアルキルアダマンタンは、ノルマルヘプタン相または固液分離の際に得られる濾過液から、蒸留、抽出、カラムクロマトグラフィーなどの常法に従い回収することができる。回収したモノブロモアルキルアダマンタンは、原料として再度反応に使用することができる。

実施例

[0035] 以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0036] <実施例1>

攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた100mlの三つ口フラスコに1, 3-ジメチルアダマンタン(1, 3-DMA) 15.0g(91.3ミリモル)、塩化鉄(III)無水物(FeCl_3) 0.59g(3.6ミリモル)を仕込み窒素置換を行った。その後、攪拌しながら、臭素25g(156.4ミリモル)を滴下ロートより滴下した。この際、フラスコを水浴で冷却しながら内温が20~25℃を保つよう調整し、臭素を30~60分かけて滴下した。滴下終了後、20~25℃で2時間熟成した後、水を加え、次いでノルマルヘプタンで抽出した。デカンテーションにより得られたノルマルヘプタン相を中和し、微量残存臭素の還元および水洗処理を行った。ノルマルヘプタン相を内部標準法ガスクロマトグラフィーにて定量したところ、1, 3-DMAの転化率は99モル%であった。ここで、1, 3-DMAの転化率は、式{消費1, 3-DMA(モル)/仕込み1, 3-DMA(モル)}×100によって算出した。

[0037] また、1, 3-DMA基準の1-ブロモ-3, 5-ジメチルアダマンタン(DMA-mBr)収率は27.9モル%、1, 3-ジブロモ-5, 7-ジ

メチルアダマンタン (DMA-dBr) 収率は65.9モル%、橋頭位以外の炭素原子が臭素化されたモノブロモ異性体収率は0.9モル%、ジブロモ異性体収率は1.2モル%であった。反応液は粘稠液～半固化となったが、攪拌可能であった。ここで、DMA-mBr 収率は、式 $\left[\frac{\text{生成物中のDMA-mBr (モル)} - \text{仕込みDMA-mBr (モル)}}{\text{仕込み1,3-DMA (モル)}} \right] \times 100$ によって算出した。その他の成分の収率は、例えば DMA-dBr 収率の場合、式 $\left[\frac{\text{生成物中のDMA-dBr (モル)}}{\text{仕込み1,3-DMA (モル)}} \right] \times 100$ によって算出した。以下の実施例7および比較例5におけるETA-mBr 収率およびETA-dBr 収率も、上記DMA-dBr 収率と同様に算出した。

[0038] <実施例2>

1,3-DMAの量を17.0g (103.5ミリモル) に、塩化鉄 (III) 無水物の量を0.67g (4.1ミリモル) に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表1に示す。

[0039] <実施例3>

塩化鉄 (III) 無水物の量を0.30g (1.8ミリモル) に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表1に示す。

[0040] <実施例4>

塩化鉄 (III) 無水物の量を1.48g (9.1ミリモル) に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行った。反応液は粘稠液～半固化となったが、攪拌可能であった。その結果を表1に示す。

[0041] <実施例5>

反応温度を50～55℃に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行った。反応液は粘稠液～半固化となったが、攪拌可能であった。その結果を表1に示す。

[0042] <実施例6>

1, 3-DMAの代わりに、1, 3-DMA 13.5 g (82.2ミリモル) およびDMA-mBr 6.0 g (24.7ミリモル) を含む混合原料を使用し、無水塩化鉄(III) 無水物の量を0.59 g (3.6ミリモル) とした以外は、実施例1と同様な操作を行った。反応液は粘稠液～半固化となったが、攪拌可能であった。その結果を表1に示す。

[0043] <実施例7>

1, 3-DMAを1-エチルアダマンタン(1-ETA)に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行った。1-ETAの転化率は100%、1-ETA基準の1-ブロモ-3-エチルアダマンタン(ETA-mBr) 収率は31.1%、1, 3-ジブロモ-5-エチルアダマンタン(ETA-dBr) 収率は56.1%、橋頭位以外の炭素原子が臭素化されたモノブロモ異性体収率は0.9%、ジブロモ異性体収率は8.2%であった。ここで、転化率および各収率は、実施例1と同様に算出した。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表1に示す。

[0044] <実施例8>

塩化鉄(III) 無水物を無水塩化アルミニウム($AlCl_3$) 0.48 g (3.6ミリモル) に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行った。反応液は粘稠液～半固化となったが、攪拌可能であった。その結果を表1に示す。

[0045] <実施例9>

1, 3-DMAの量を23.4 g (142.4ミリモル) に、塩化鉄(III) 無水物の量を0.94 g (5.8ミリモル) に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表1に示す。

[0046] <実施例10>

1, 3-DMAの代わりに、1, 3-DMA 20.3 g (123.7ミリモル) およびDMA-mBr 9.07 g (37.3ミリモル) を含む混合原料を使用し、塩化鉄(III) 無水物の量を1.06 g (6.5ミリモル)

）に変更した以外は、実施例１と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表１に示す。

[0047] ＜実施例１１＞

１，３－DMAの代わりに、１，３－DMA １７．２ｇ（１０４．６ミリモル）およびDMA－mBr ７．６４ｇ（３１．４ミリモル）を含む混合原料を使用し、塩化鉄（Ⅲ）無水物の量を０．８９ｇ（５．５ミリモル）に変更した以外は、実施例１と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表１に示す。

[表1-1]

表1

	原料①	原料②	ルイス酸 触媒	溶媒	反応 温度 ℃	反応 時間 hr	臭素／(原料①+原料②)／2) mol比	ルイス酸触媒／(原料①+原料②) mol比
実施例1	1, 3--DMA		FeCl ₃		20~25	2	1.71	0.04
実施例2	1, 3--DMA		FeCl ₃		20~25	2	1.51	0.04
実施例3	1, 3--DMA		FeCl ₃		20~25	2	1.71	0.02
実施例4	1, 3--DMA		FeCl ₃		20~25	2	1.71	0.10
実施例5	1, 3--DMA		FeCl ₃		50~55	2	1.71	0.04
実施例6	1, 3--DMA	DMA-mBr	FeCl ₃		20~25	2	1.66	0.03
実施例7	1--ETA		FeCl ₃		20~25	2	1.71	0.04
実施例8	1, 3--DMA		AlCl ₃		20~25	2	1.71	0.04
実施例9	1, 3--DMA		FeCl ₃		20~25	2	1.10	0.04
実施例10	1, 3--DMA	DMA-mBr	FeCl ₃		20~25	2	1.10	0.04
実施例11	1, 3--DMA	DMA-mBr	FeCl ₃		20~25	2	1.30	0.04

[表1-2]

表1(つづき)

	原料① 純化率	生成物中の各成分の重量						収率						プロモ異 性体 生成率 (%)	反応液 性状		
		アルキル アダマン タン (※2)		モノプロモ アルキル アダマン タン (※3)		モノプロモ異性 体 (※4)		ジプロモ アルキル アダマン タン (※5)		ジプロモ異性 体 (※6)		モノプロモ異性 体				ジプロモ異性 体	
		g	mol%	g	mol%	g	mol%	g	mol%	g	mol%	DMA-mBr	ETA-mBr			mol%	mol%
実施例1	99	0.2	0.2	0.2	0.2	19.4	27.9	0.4	0.4	0.9	65.9	1.2	2.3	粘稠液～半固化			
実施例2	98	0.3	11.7	0.4	0.4	15.9	46.5	0.7	0.7	1.6	47.6	2.0	3.8	液			
実施例3	30	10.5	6.3	0.1	0.1	0.0	28.4	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	1.6	液			
実施例4	99	0.1	6.0	0.2	0.2	19.4	27.9	0.3	0.3	0.9	66.1	1.2	2.3	粘稠液～半固化			
実施例5	99	0.1	6.8	0.5	0.5	16.3	30.6	2.3	2.3	2.3	55.5	7.7	11.5	粘稠液～半固化			
実施例6	99	0.2	7.6	0.3	0.3	22.6	8.0(※1)	0.5	0.5	1.5	85.3	1.7	3.5	粘稠液～半固化			
実施例7	100	0.0	6.9	0.2	0.2	16.5	31.1	2.4	2.4	0.9	56.1	8.2	10.4	液			
実施例8	99	0.1	5.8	0.2	0.2	20.2	25.9	0.4	0.4	1.1	68.8	1.3	2.5	粘稠液～半固化			
実施例9	94	1.5	22.9	0.9	0.9	5.1	66.1	0.8	0.8	2.7	11.0	1.7	5.6	液			
実施例10	96	0.9	25.6	0.7	0.7	9.6	54.9(※1)	1.5	1.5	2.4	24.7	3.6	7.6	液			
実施例11	97	0.5	18.7	0.7	0.7	13.6	43.3(※1)	1.2	1.2	2.8	40.4	3.5	7.6	液			

※1: n-Hep相中のDMA-mBr量から仕込みのDMA-mBr量を差引いた量を、生成したDMA-mBrとして収率を算出

※2: アルキルアダマンタンは、1, 3-DMAまたは1-EA

※3: モノプロモアルキルアダマンタンは、DMA-mBrまたはETA-mBr

※4: モノプロモ異性体は、1, 3-DMAまたは1-EAの橋頭位以外に位置する1つの炭素原子が臭素化された化合物

※5: ジプロモアルキルアダマンタンは、DMA-mBrまたはETA-mBr

※6: ジプロモ異性体は、1, 3-DMAまたは1-EAの2つの炭素原子が臭素化された化合物であって、臭素化の1つ以上が橋頭位以外の位置で生じている化合物

※7: プロモ異性体割合生成率は、[生成物中のモノプロモ異性体の割合(モル%)+生成物中のジプロモ異性体の割合(モル%)]/[生成物中のモノプロモアルキルアダマンタンの割合(モル%)+生成物中のジプロモアルキルアダマンタンの割合(モル%)]×100として算出

[0048] <比較例 1>

1, 3-DMAの量を12.8 g (77.9ミリモル) に、塩化鉄(III) 無水物の量を0.51 g (3.1ミリモル) に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行った。反応液は、臭素の滴下終了から1時間経過した辺りから強固に固化し攪拌不能となった。その結果を表2に示す。

[0049] <比較例 2>

攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた100 mlの三口フラスコに1, 3-DMAを15.0 g (91.3ミリモル)、塩化鉄(III) 無水物を0.59 g (3.6ミリモル)、塩化メチレン(CH_2Cl_2)を60.0 g 仕込み窒素置換を行った。その後、攪拌しながら、臭素25 g (156.4ミリモル) を滴下ロートより滴下した。この際、フラスコを水浴で冷却しながら内温が20~25℃を保つよう調整し、臭素を30~60分かけて滴下した。滴下終了後、20~25℃で2時間熟成した後、水を加え、デカンテーションにより得られた塩化メチレン相を中和し、微量残存臭素の還元および水洗処理を行った。塩化メチレン相を内部標準法ガスクロマトグラフィーにて定量した。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表2に示す。

[0050] <比較例 3>

1, 3-DMAの量を10.0 g (60.9ミリモル) に、塩化鉄(III) 無水物の量を0.79 g (4.9ミリモル) に、塩化メチレンの量を40.0 g に、反応時間を5時間に変更した以外は、比較例2と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表2に示す。

[0051] <比較例 4>

1, 3-DMAの量を10.0 g (60.9ミリモル) に、塩化鉄(III) 無水物を無水塩化アルミニウム 0.16 g (1.2ミリモル) に、塩化メチレンの量を40.0 g に、反応時間を5時間に変更した以外は、比較例2と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表2に示す。

[0052] <比較例 5>

1, 3-DMAの代わりに1-ETA 12.8 g (77.9ミリモル)を使用し、塩化鉄(III)無水物の量を0.51 g (3.1ミリモル)に、塩化メチレンの量を51.2 gに変更した以外は、比較例2と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表2に示す。

[0053] <比較例 6>

1, 3-DMAの量を13.0 g (79.1ミリモル)に、塩化鉄(III)無水物の量を1.02 g (6.3ミリモル)に変更し、塩化メチレンの代わりにノルマルヘプタン(n-Hept) 6.5 gを使用した以外は、比較例2と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表2に示す。

[0054] <比較例 7>

攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた100 mlの三口フラスコに1, 3-ジメチルアダマンタン(1, 3-DMA) 8.3 g (50.5ミリモル)を仕込んで窒素置換を行った。その後、三臭化ホウ素(BBr₃) 3.1 g (12.4ミリモル)および臭化アルミニウム(AlBr₃) 2.5 mg (0.01ミリモル)を加えた。臭素の滴下工程以降は、実施例1と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表2に示す。

[0055] <比較例 8>

1, 3-DMAの量を14.3 g (87.2ミリモル)に、塩化鉄(III)無水物の量を0.55 g (3.4ミリモル)に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行った。反応液は、臭素の滴下終了から1時間経過した辺りから強固に固化し攪拌不能となった。その結果を表2に示す。

[0056] <比較例 9>

1, 3-DMAの量を28.5 g (173.6ミリモル)に、塩化鉄(III)無水物の量を1.13 g (7.0ミリモル)に変更した以外は、実施

例 1 と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表 2 に示す。

[0057] <比較例 1 0>

1, 3-DMA の代わりに、1, 3-DMA 15.4 g (93.5 ミリモル) および DMA-mBr 30.7 g (126.2 ミリモル) を含む混合原料を使用し、塩化鉄 (I I I) 無水物の量を 1.43 g (8.8 ミリモル) に、臭素の量を 10.2 g (64.0 ミリモル) に変更した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表 2 に示す。

[0058] <比較例 1 1>

1, 3-DMA の代わりに、1, 3-DMA 13.9 g (84.5 ミリモル) および DMA-mBr 1.4 g (5.7 ミリモル) を含む混合原料を使用し、塩化鉄 (I I I) 無水物の量を 0.60 g (3.7 ミリモル) に変更した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。臭素の滴下終了から 1 時間経過した辺りから強固に固化し攪拌不能となった。その結果を表 2 に示す。

[0059] <比較例 1 2>

1, 3-DMA の代わりに、1, 3-DMA 27.4 g (167.0 ミリモル) および DMA-mBr 45.9 g (188.8 ミリモル) を含む混合原料を使用し、塩化鉄 (I I I) 無水物の量を 2.31 g (14.2 ミリモル) に、臭素の量を 23.2 g (145.0 ミリモル) に変更した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に攪拌可能であった。その結果を表 2 に示す。

[0060] <比較例 1 3>

1, 3-DMA の代わりに、1, 3-DMA 24.8 (151.1 ミリモル) および DMA-mBr 11.3 g (46.5 ミリモル) を含む混合原料を使用し、塩化鉄 (I I I) 無水物の量を 1.32 g (8.1 ミリモル) に変更した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。反応液は液状で容易に

撈拌可能であった。その結果を表2に示す。

[表2-1]

表2

	原料①	原料②	ルイス酸 触媒	溶媒	反応 温度 °C	反応 時間 hr	臭素／(原料①+原料②)／2 mol比	ルイス酸触媒／(原料①+原料②) mol比
比較例1	1, 3-DMA		FeCl ₃		20~25	2	2.01	0.04
比較例2	1, 3-DMA		FeCl ₃	CH ₂ Cl ₂	20~25	2	1.71	0.04
比較例3	1, 3-DMA		FeCl ₃	CH ₂ Cl ₂	20~25	5	2.57	0.08
比較例4	1, 3-DMA		AlCl ₃	CH ₂ Cl ₂	20~25	5	2.57	0.02
比較例5	1-ETA		FeCl ₃	CH ₂ Cl ₂	20~25	2	2.01	0.04
比較例6	1, 3-DMA		FeCl ₃	n-Hep	20~25	2	1.98	0.06
比較例7	1, 3-DMA		BBr ₃ AlBr ₃		20~25	2	3.10	0.25
比較例8	1, 3-DMA		FeCl ₃		20~25	2	1.79	0.04
比較例9	1, 3-DMA		FeCl ₃		20~25	2	0.90	0.04
比較例10	1, 3-DMA	DMA-mBr	FeCl ₃		20~25	2	0.41	0.04
比較例11	1, 3-DMA	DMA-mBr	FeCl ₃		20~25	2	1.79	0.04
比較例12	1, 3-DMA	DMA-mBr	FeCl ₃		20~25	2	0.55	0.04
比較例13	1, 3-DMA	DMA-mBr	FeCl ₃		20~25	2	0.80	0.04

[表2-2]

表2(つづき)

	原料① 乾化率	生成物中の各成分の重量						収率					プロモ異 性体類 生成率 (%)	反応液 性状
		アルキル アダマン タン(※2)	モノプロモ アルキルア ダマンタン(※3)	モノプロモ 異性体(※4)	ジプロモ アルキルア ダマンタン(※5)	ジプロモ 異性体(※6)	モノプロモ アルキルア ダマンタン	ジプロモ 異性体	モノプロモ アルキルア ダマンタン	ジプロモ 異性体	ジプロモ 異性体	ジプロモ 異性体		
		g	g	g	g	g	DMA-mBr mol%	ETA-mBr mol%	DMA-mBr mol%	ETA-mBr mol%	DMA-mBr mol%	ETA-mBr mol%		
比較例1	100	0.0	1.6	0.1	22.1	0.3	8.4		88.1		1.1	1.7	1.7	強固に固化
比較例2	100	6.0	6.7	0.3	14.8	2.1	39.2		59.3		7.2	9.5	9.5	液
比較例3	100	0.0	1.8	0.1	15.2	1.9	12.2		77.6		9.0	10.8	10.8	液
比較例4	100	0.0	1.4	0.1	14.6	2.1	9.5		75.6		10.8	13.5	13.5	液
比較例5	100	0.0	1.4	0.0	19.7	2.5		7.4		78.6	10.0	11.8	11.8	液
比較例6	60	5.2	10.3	0.2	0.1	0.0	53.5		0.3		0.1	1.7	1.7	液
比較例7	4	7.9	0.4	0.0	0.0	0.0	3.5		0.0		0.0	0.0	0.0	液
比較例8	97	0.4	4.1	0.2	19.0	0.3	19.6		67.6		0.9	2.0	2.0	強固に固化
比較例9	83	4.9	26.4	1.0	2.0	0.3	62.5		3.5		0.5	4.4	4.4	液
比較例10	59	6.3	33.5	1.4	3.0	0.4	12.3(※1)		10.0		1.4	33.4	33.4	液
比較例11	97	0.4	4.3	0.2	21.0	0.3	14.3(※1)		77.3		1.1	2.1	2.1	強固に固化
比較例12	74	7.1	59.1	2.4	6.6	1.0	32.5(※1)		12.6		1.9	17.1	17.1	液
比較例13	89	2.7	35.0	1.4	6.1	0.9	64.5(※1)		12.6		1.9	7.5	7.5	液

※1:n-Hep相中のDMA-mBr量から仕込みのDMA-mBr量を差引いた量を、生成したDMA-mBrとして収率を算出

※2:アルキルアダマンタンは、1,3-DMAまたは1-ETA

※3:モノプロモアルキルアダマンタンは、DMA-mBrまたはETA-mBr

※4:モノプロモ異性体は、1,3-DMAまたは1-ETAの橋頭位以外に位置する1つの炭素原子が臭素化された化合物

※5:ジプロモアルキルアダマンタンは、DMA-mBrまたはETA-mBr

※6:ジプロモ異性体は、1,3-DMAまたは1-ETAの2つの炭素原子が臭素化された化合物であって、臭素化の1つ以上が橋頭位以外の位置で生じている化合物

※7:ジプロモ異性体類生成率は、(生成物中のモノプロモ異性体の割合(モル%) + 生成物中のジプロモ異性体の割合(モル%)) / [(生成物中のモノプロモアルキルアダマンタンの割合(モル%) + 生成物中のジプロモアルキルアダマンタンの割合(モル%)) × 100]として算出

[0061] 上記結果より、実施形態に係る方法によると、原料であるアルキルアダマンタンの転化率を向上させることができ、また、ブロモ異性体類の生成率を低減できることが分かる。さらに、溶媒を使用した場合（比較例2～6）と比較しても、同等以上のアルキルアダマンタンの転化率および同等以下のブロモ異性体類の生成率が得られている。したがって、実施形態に係る方法によると、ハロゲン化炭化水素等の人体に有害な物質を溶媒として使用することなく、目的とするブロモアルキルアダマンタンを、不純物の少ない状態で、効率よく得ることができる。また、臭素の添加量が比較的少なくて済むため、反応後に残存する過剰の臭素を回収する必要もない。

請求の範囲

- [請求項1] アルキルアダマンタンを臭素と反応させることを含むブロモアルキルアダマンタンの製造方法であって、
- 前記反応は、無溶媒条件下およびルイス酸触媒の存在下で行われ、
- 前記アルキルアダマンタンは融点が50℃以下であり、
- 反応器へのアルキルアダマンタンの供給量（a モル）および臭素の供給量（b モル）が以下の条件を満たす方法。
- $1 \leq b / a \leq 1.75$
- [請求項2] 前記ルイス酸触媒がハロゲン化鉄およびハロゲン化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種であり、該ルイス酸触媒の使用量が前記アルキルアダマンタンの供給量に対し0.01～0.20倍モルの範囲である、請求項1に記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。
- [請求項3] アルキルアダマンタンおよび該アルキルアダマンタンの橋頭位の炭素原子が臭素化されたモノブロモアルキルアダマンタンを、臭素と反応させることを含むブロモアルキルアダマンタンの製造方法であって、
- 、
- 前記反応は、無溶媒条件下およびルイス酸触媒の存在下で行われ、
- 前記アルキルアダマンタンは、融点が50℃以下であり、
- 反応器へのアルキルアダマンタンの供給量（a モル）、モノブロモアルキルアダマンタンの供給量（c モル）、および臭素の供給量（b モル）が以下の条件を満たす方法。
- $1 \leq b / (a + c / 2) \leq 1.75$
- [請求項4] 前記ルイス酸触媒がハロゲン化鉄およびハロゲン化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種であり、該ルイス酸触媒の使用量が前記アルキルアダマンタンの供給量と前記モノブロモアルキルアダマンタンの供給量の合計に対し0.01～0.20倍モルの範囲である、請求項3に記載のブロモアルキルアダマンタンの製造方法。
- [請求項5] 前記アルキルアダマンタンがジアルキルアダマンタンである、請求

項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のプロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[請求項6] 前記アルキルアダマンタンがモノアルキルアダマンタンである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のプロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[請求項7] 反応温度が前記アルキルアダマンタンの融点以上 58℃以下の範囲である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のプロモアルキルアダマンタンの製造方法。

[請求項8] 前記反応で得られたプロモアルキルアダマンタンからモノプロモアルキルアダマンタンを分離し、該モノプロモアルキルアダマンタンを前記反応器に再循環することをさらに含む、請求項 3 ～ 7 のいずれか一項に記載のプロモアルキルアダマンタンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C17/10(2006.01)i, C07C23/38(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C17/10, C07C23/38, C07B61/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 103420847 A (Hangzhou Sharply Pharmaceutical Research & Development Institute Co., Ltd.), 04 December 2013 (04.12.2013), paragraph [0011] (Family: none)	1-5, 7, 8 6
Y	US 4346112 A (University Patents Inc.), 24 August 1982 (24.08.1982), example 1, 2nd paragraph (Family: none)	6

☐ 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
26 September 2016 (26.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07C17/10(2006.01)i, C07C23/38(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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. C07C17/10, C07C23/38, C07B61/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

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 Y	CN 103420847 A（杭州賽利薬物研究所有限公司）2013.12.04, [0011] （ファミリーなし）	1-5, 7, 8 6
Y	US 4346112 A（University Patents Inc.）1982.08.24, 実施例1の 第2段落（ファミリーなし）	6

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

26.09.2016

国際調査報告の発送日

04.10.2016

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）

吉森 晃

4H

3633

電話番号 03-3581-1101 内線 3443