

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 16 日 (16.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/58838 A1

- (51) 国際特許分類: **C07C 5/25**, 13/40, 13/42 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坪内俊之 (TSUBOUCHI, Toshiyuki) [JP/JP]. 吉田幸生 (YOSHIDA, Yukio) [JP/JP]. 井戸元久 (IDO, Motohisa) [JP/JP]. 片山政浩 (KATAYAMA, Masahiro) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00811
- (22) 国際出願日: 2001 年 2 月 6 日 (06.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 東平正道 (TOHEI, Masamichi); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-33164 2000 年 2 月 10 日 (10.02.2000) JP (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING BICYCLO[2.2.1]HEPTANE DERIVATIVES

(54) 発明の名称: ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法

(57) Abstract: A process for preparing economically and efficiently 2-methylene-3-methylbicyclo[2.2.1]heptane, 2,3-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, and so on, which are useful as raw materials in producing base oils for traction drive fluids to be used as lubricating oils for traction drive units, which process comprises reacting one or more C₃₋₄ noncyclic olefins with cyclopentadiene to form one or more bicyclo[2.2.1]heptene derivatives and isomerizing the bicyclo[2.2.1]heptene derivatives in the presence of an isomerization catalyst to form one or more bicyclo[2.2.1]heptane derivatives.

(57) 要約:

本発明は、トラクションドライブ装置の駆動用潤滑油に使用されるトラクションドライブ流体の基油製造原料として有用な 2-メチレン-3-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 3-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどの経済的かつ効率的な製造方法に関するものであり、炭素数 3~4 の非環状オレフィンの一種または二種以上とシクロペンタジエンを反応させ、次いで生成したビシクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体を、異性化触媒の存在下で異性化することにより、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の一種または二種以上を製造する方法である。



WO 01/58838 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法

技術分野

本発明は、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の新規な製造方法に関する。さらに詳しくは、トラクションドライブ装置の駆動用潤滑油に使用されるトラクションドライブ流体の基油製造原料として有用な2-メチレン-3-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 3-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、2-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、および2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどの経済的かつ効率的な製造方法に関する。

背景技術

自動車用及び産業用無段変速機のトラクションドライブ装置の駆動用潤滑油として使用されるトラクションドライブ流体は、トラクション係数が高く、流動点が低いなど特異な性能が必要である。このような性能を満たすためにトラクションドライブ流体の基油には、シクロ化合物の誘導体が用いられ、例えばビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の2量体などが提案されている（特許第2, 060, 214号など）。

したがって、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体、中でも2-メチレン-3-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 3-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、2-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、および2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどは、トラクションドライブ用流体の基油製造原料として重要な化合物である。

従来、この種の化合物は、例えば、クロトンアルデヒドとジシクロペン

タジエンをディールスアルダー反応させ、次いでこれを水素化し、さらにその反応生成物を脱水反応して目的の化合物を得ていた。つまり、このビシクロ〔2. 2. 1〕化合物を得るためにはディールスアルダー反応、水素化反応及び脱水反応の3工程もの工程を要していた。また、この方法で用いる反応原料であるクロトンアルデヒドは比較的高価であるため、製造コストが高くつくという問題もあった。

したがって、より経済的かつ効率的なビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン誘導体の新規な製造方法の開発が要請されている。

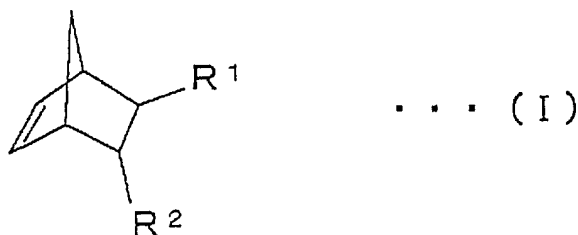
本発明は、上記観点からなされたものであり、2-メチレン-3-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、2, 3-ジメチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、2-エチリデンビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、および2-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンなどのビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン誘導体を経済的かつ効率的に製造する方法を提供することを目的とする。

発明の開示

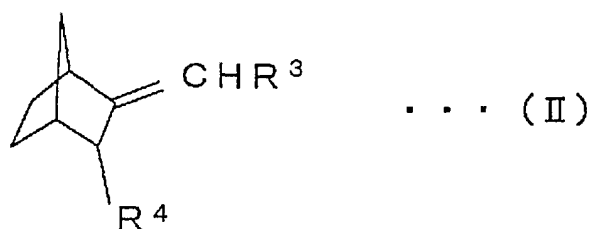
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、比較的安価で入手の容易な化合物を原料とし、反応条件を選択することにより、上記の目的を効果的に達成できることを見出し本発明を完成したものである。

したがって、本発明の要旨は以下の通りである。

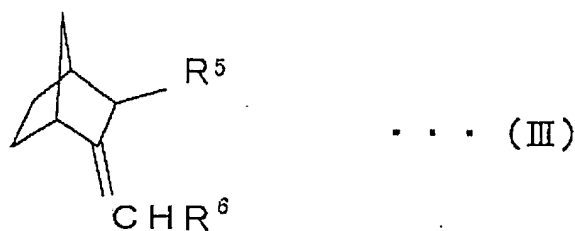
〈1〉 炭素数3～4の非環状オレフィンの一種または二種以上とシクロペンタジエンを反応させ、次いで生成した下記の一般式(I)



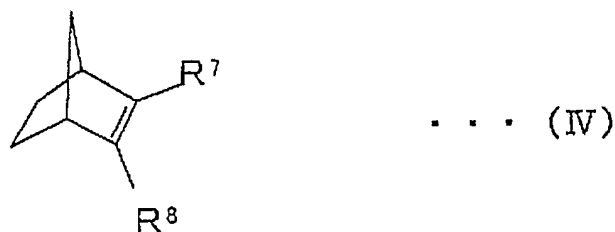
(式中、 R^1 , R^2 は水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 R^1 と R^2 の炭素数の和が1または2である。) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体を、異性化触媒の存在下で異性化することにより、下記の一般式 (II)



(式中、 R^3 , R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^3 と R^4 の炭素数の和が0または1である。)、下記の一般式 (III)



(式中、 R^5 , R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 と R^6 の炭素数の和が0または1である。)、および下記の一般式 (IV)

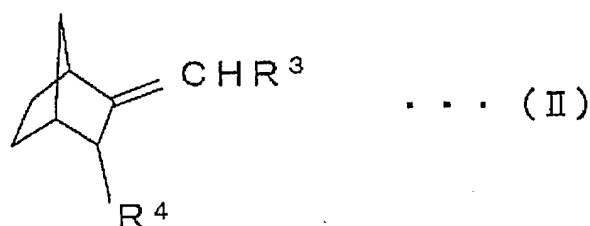


(式中、 R^7 , R^8 は水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 R^7 と R^8 の炭素数の和が1または2である。) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の一種または二種以上を製造するビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

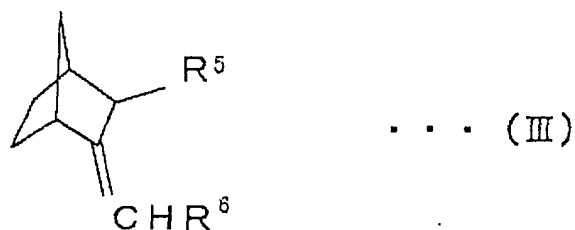
〈2〉 非環状オレフィンが2-ブテンであり、一般式 (I) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体が5, 6-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-メチレン-3-メチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2, 3-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである前記〈1〉に記載のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

〈3〉 非環状オレフィンが1-ブテンであり、一般式 (I) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体が5-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチリデンビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである前記〈1〉に記載のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

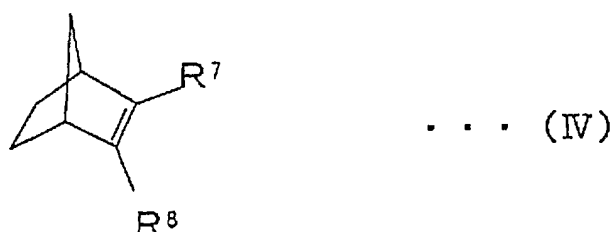
〈4〉 異性化触媒の存在下で、炭素数3~4の非環状オレフィンの一種または二種以上とシクロペンタジエンを反応させ、同時に異性化反応を行うことにより、下記の一般式 (II)



(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^3 と R^4 の炭素数の和が0または1である。)、下記の一般式 (III)



(式中、 R^5 、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 と R^6 の炭素数の和が0または1である。)、および下記の一般式 (IV)



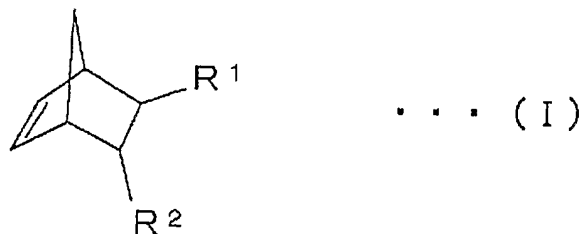
(式中、 R^7 、 R^8 は水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 R^7 と R^8 の炭素数の和が1または2である。)で表されるビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の一種または二種以上を製造するビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

〈5〉 非環状オレフィンが2-ブテンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-メチレン-3-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2, 3-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである請求項4に記載のビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

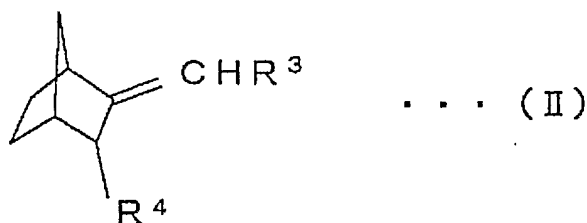
〈6〉 非環状オレフィンが1-ブテンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである前記〈4〉に記載のビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン

誘導体の製造方法。

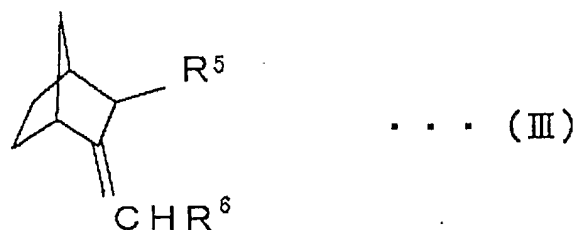
〈7〉 下記的一般式 (I)



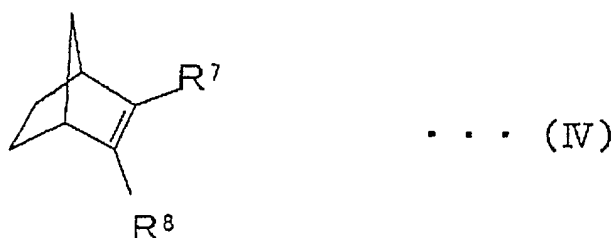
(式中、 R^1 , R^2 は水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 R^1 と R^2 の炭素数の和が1または2である。) で表されるビシクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体を、異性化触媒の存在下で異性化することにより、下記的一般式 (II)



(式中、 R^3 , R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^3 と R^4 の炭素数の和が0または1である。)、下記的一般式 (III)



(式中、 R^5 , R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 と R^6 の炭素数の和が0または1である。)、および下記的一般式 (IV)



(式中、 R^7 、 R^8 は水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 R^7 と R^8 の炭素数の和が1または2である。) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の一種または二種以上を製造するビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

〈8〉 一般式 (I) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体が5, 6-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が、2-メチレン-3-メチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2, 3-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである前記〈7〉に記載のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

〈9〉 一般式 (I) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体が5-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチリデンビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである前記〈7〉に記載のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

〈10〉 異性化触媒が固体酸触媒である前記〈1〉～〈9〉のいずれかに記載のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

〈11〉 シクロペンタジエンの代わりにジシクロペンタジエンを用い、ジシクロペンタジエンをシクロペンタジエンに熱分解させながら炭素数3～

4の非環状オレフィンの一種または二種以上と反応させる前記〈1〉～〈6〉および〈10〉のいずれかに記載のビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン誘導体の製造方法。

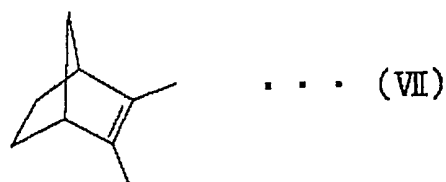
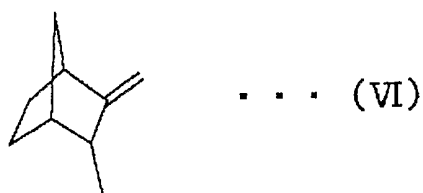
発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の製造方法は、炭素数3～4の非環状オレフィンとシクロペンタジエンを反応させ目的のビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン誘導体を製造する。この炭素数3～4の非環状オレフィンとしては、1-ブテン、2-ブテン、プロピレンなどが挙げられる。中でも、本発明においては2-ブテン、1-ブテンなどが好ましい原料である。

以下、非環状オレフィンが2-ブテンの場合を例に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

この場合、本発明は、原料である2-ブテンとシクロペンタジエンを反応させ、次いで生成した5, 6-ジメチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンを、異性化触媒の存在下で異性化することにより、2-メチレン-3-メチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、および/または2, 3-ジメチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンを製造するものである。本発明の製造方法における、いわば中間体に当たる5, 6-ジメチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンは、下記の式(V)の化学構造式で表され、最終生成物である2-メチレン-3-メチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、および2, 3-ジメチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンは、それぞれ、式(VI)および式(VII)の化学構造式で表される化合物である。



この方法によれば、安価な２－ブテンとシクロペンタジエンを原料とし、少なくとも二工程でビシクロ〔２．２．１〕ヘプタン誘導体を製造することができ、さらに後述するように一工程のみでこれを製造することもできる。

本発明においては、まず、原料である２－ブテンとシクロペンタジエンを反応させる。いわゆる、ディールスアルダー反応である。

ここで原料として用いる２－ブテンとしては、トランス２－ブテンやシス２－ブテンをそれぞれ単独で用いても、両者の混合物を用いてもよい。これらはいずれも安価に入手できるものである。

また、もう一方の原料であるシクロペンタジエンとしては、シクロペンタジエンそのものを用いてもよいが、ジシクロペンタジエンを用いてもよい。ジシクロペンタジエンは加熱により容易に熱分解してシクロペンタジエンを生成し、実質的にシクロペンタジエンが反応に供されることになる。つまり、ジシクロペンタジエンを用いて、熱分解によりシクロペンタジエ

ンの製造を行いながらディールスアルダー反応を行っても良い。

また、これら原料である２－ブテンとシクロペンタジエンの混合割合は、特に制限はないが、２－ブテンを理論値より過剰、すなわち２－ブテン／シクロペンタジエン（モル比）で表される原料比が１以上が好ましい。この原料比が１未満では反応生成物に目的物以外の重質物が大量にできるからである。この原料比は２～２０がより好ましく、４～１５が特に好ましい。

本発明においては、上記原料化合物をディールスアルダー反応させる。この反応は、通常約２０～４００℃、好ましくは１００～３５０℃で行う。但し、シクロペンタジエンの代わりにジシクロペンタジエンを用いてそれを熱分解させてシクロペンタジエンとする場合は、１５０～３５０℃で反応させるのが好ましい。熱分解を進行させるためである。

また、ディールスアルダー反応の反応圧力については、特に制限はなく、いかなる圧力下であってもよい。通常特に加圧しないで反応するが、２－ブテンの蒸気圧によって加圧状態になり、その圧力は反応温度によって変動する。

このようにしてディールスアルダー反応により、本発明の中間体である式（V）で表される５，６－ジメチルビスクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エンが得られる。

本発明においては、この５，６－ジメチルビスクロ〔２．２．１〕ヘプト－２－エンを異性化触媒の存在下で異性化する。

この異性化触媒としては、酸の性質を持つ固体触媒、いわゆる固体酸触媒が好ましい。具体的には、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、クロミア、酸化亜鉛、シリカアルミナ、シリカマグネシア、アルミナボリヤ、シリカボリヤ、シリカジルコニアなど金属酸化物類：リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、カルシウムヒドロキシアパタイトなどの金属リン酸塩類：硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウムなどの

金属硫酸塩類：ベントナイト，モンモリロナイト，カオリンなどの層状シリケート類：活性白土，酸性白土などの白土類：固体リン酸や硫酸をシリカやアルミナに含浸させた固型化酸類：その他イオン交換樹脂，ゼオライトなどが挙げられる。これら固体酸触媒で酸強度が高いものには、シリカアルミナ，アルミナボリヤ，ゼオライトなど、中程度のものには、チタニア、モンモリロナイトなど、また、酸強度が低いものには、アルミナ，シリカなどがある。

なお、触媒の酸強度は通常酸度関数によって表すことができる。

これらの固体酸触媒の中でも、酸強度が中から高度のものが、転化率および選択率が優れる点で好ましい。

この触媒は、通常原料チャージとの関係で、重量空間速度WHSVが、 $0.01 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ ，好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ になるようにして使用する。

また、この異性化反応は、前記ディールスアルダー反応と同様に、無溶媒下であっても、有機溶媒などの溶媒下であっても進行させることができる。

異性化反応の反応温度としては、通常約 $20 \sim 400^\circ\text{C}$ が好ましく、約 $50 \sim 250^\circ\text{C}$ がより好ましい。反応温度が約 20°C 未満では、異性化反応の進行が遅くて実用的でなく、反応温度が 400°C を超えると生成物が熱分解することがあるためである。また、好ましい反応温度は、異性化反応に用いる異性化触媒の酸強度によって変動する。例えば、異性化触媒の酸強度が高い場合は、 $20^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ ，中程度の酸強度の場合は、 $150^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 、弱い酸強度の場合は、 $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ で反応すれば良い。

一方、異性化反応における反応圧力については、特に制限はなく、いかなる圧力下であってもよい。通常、あえて加圧することなく反応を行う。

このようにして、式 (VI)、(VII) で表される2-メチレン-3-メチ

ルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン, および/または 2, 3-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンが得られる。

以上のように本発明は、ディールスアルダー反応と異性化反応との二工程で式 (VI)、および/または (VII) で表されるビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体を製造する方法であるが、さらに一工程で上記ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体を製造することもできる。

すなわち本発明での一工程でビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体を製造する方法は、異性化触媒の存在下で2-ブテンとシクロペンタジエンを反応させ、同時に異性化反応を行う2-メチレン-3-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン, および/または 2, 3-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンの製造方法である。

この方法においては、上記二工程で行う反応がほぼ同時に、効率よく進行する。

この一工程による製造方法は、異性化触媒を反応の当初から反応系に存在させる点以外は、本質的に上記二工程の製造方法と相違する点はない。したがって、製造に用いる異性化触媒や反応原料の内容およびそれらの混合比などは前記の二工程による製造方法と同様にすればよい。また、反応温度、反応圧力などの反応条件についても本質的には相違がない。したがって、この場合の反応温度としては、約 20~400℃の範囲で行えばよく、100~350℃、原料としてジシクロペンタジエンを用いる場合は 150~350℃がより好ましい。また、反応圧力については、特に加圧する必要はなく反応温度での蒸気圧で行えばよい。

このようにして一工程によっても2-メチレン-3-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン, および/または 2, 3-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを効率的に製造できる。

上記の製造方法によれば、2-ブテン以外の炭素数 3~4 の非環状オレフィンを用いる場合にも同様に対応するビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン

を製造することができる。例えば、2-ブテンの代わりに1-ブテンを用いれば、いわゆる中間体として5-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンが生成し、次いで異性化反応により2-エチリデンビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンおよび/または2-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンを製造できる。また、2-ブテンの代わりにプロピレンを用いれば、いわゆる中間体として5-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンが生成し、さらに異性化反応により2-メチレンビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンおよび/または2-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンを製造できる。

また、炭素数3～4の非環状オレフィンの二種以上の混合物を用いれば、上記の各非環状オレフィンから得られる中間体の〔2. 2. 1〕ヘプテン誘導体の混合物が得られ、さらに異性化反応により、それぞれの異性化物である〔2. 2. 1〕ヘプタン誘導体の混合物を製造できる。

したがって、例えば、2-ブテンと1-ブテンとの混合物を非環状オレフィン原料として、2-メチレン-3-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、2, 3-ジメチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、2-エチリデンビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンおよび2-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンの混合物を製造することができる。

以上述べた製造方法によって得られる2-メチレン-3-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、2, 3-ジメチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、2-エチリデンビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、および2-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンなどは、前述のように、トラクションドライブ用流体の基油の合成原料として有用である。

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

〔実施例1〕

(二工程法)

1 Lのステンレス製オートクレーブに、混合2-ブテン（トランス体 / シス体=62 / 38）324 g（5.78 mol）、及びジシクロペンタジエン66.8 g（0.51 mol）を入れ、240℃で3時間反応させた。冷却後、反応液を蒸留して140℃留分49 gを得た。この留分についてマススペクトル、及び核磁気共鳴スペクトル分析を行った結果、この留分は、5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンであることが確認された。

次に、外径20 mm、長さ500 mmの石英ガラス製流通式常圧反応管に、アルミナボリヤ25 g（触媒化成工業（株）製 C-15）を入れ、反応温度155℃、重量空間速度（WHSV） 1.0 h r^{-1} で異性化反応を行い、2,3-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン62%および2-メチレン-3-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン28%を含有する5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの異性化反応生成物48 gを得た。

[実施例2]

（二工程法）

実施例1の混合2-ブテンを用いた代りにトランス2-ブテンを用い、アルミナボリヤ触媒代りにシリカアルミナ触媒（日揮化学（株）製 N-632 L）、反応温度155℃の代わりに110℃で異性化反応を行った以外は実施例1と同様にして、2,3-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン52%および2-メチレン-3-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン20%を含有する5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの異性化反応生成物48 gを得た。

[実施例3]

（一工程法）

200 ccのステンレス製オートクレーブに、混合2-ブテン（トランス体 / シス体=62 / 38）45 g（0.8 mol）、及びジシクロペン

タジエン 5.6 g (0.042 mol) と γ アルミナ 触媒 10 g (日揮化学 (株) 製 N613N) を入れ、240℃で5時間反応させた。これを冷却後、ガスクロマトグラフで分析したところ、5,6-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エンの他に2,3-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン9%および2-メチレン-3-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプタン4%が生成していた。

[実施例4]

(一工程法)

実施例3の γ アルミナ 触媒 10 g を用いた代りに、シリカ含有 γ アルミナ 触媒 15 g (触媒化成工業 (株) 製 DHC-1) を用いたこと以外は実施例3と同様に操作して2,3-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン64%および2-メチレン-3-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプタン26%を含有する5,6-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エンの異性化反応生成物6 gを得た。

[実施例5]

(二工程法)

実施例1の混合2-ブテンを用いた代りに1-ブテンを用いた以外は実施例1と同様にして、2-エチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン67%および2-エチリデンビシクロ [2.2.1] ヘプタン29%を含有する5-エチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エンの異性化反応生成物93 gを得た。[実施例6]

(二工程法)

200 cc のステンレス製オートクレーブに、混合 n-ブテン (1-ブテン 35 wt %, トランス 2-ブテン 40 wt %, シス 2-ブテン 25 wt %) 80 g (1.43 mol)、及びジシクロペンタジエン 13.2 g (0.10 mol) を入れ、240℃で3時間反応させた。冷却後、反応液を蒸留して5-エチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン75%

と5, 6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン25%とからなる140℃留分18gを得た。

次に、外径20mm、長さ500mmの石英ガラス製流通式常圧反応管に、アルミナボリヤ25g（触媒化成工業（株）製 C-15）を入れ、反応温度155℃、重量空間速度（WHSV） 1.0 h r^{-1} で異性化反応を行い、2, 3-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン15%, 2-メチレン-3-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン6%, 2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン49%および2-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン21%を含有する5, 6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンおよび5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンの異性化反応生成物17gを得た。

〔比較例1〕

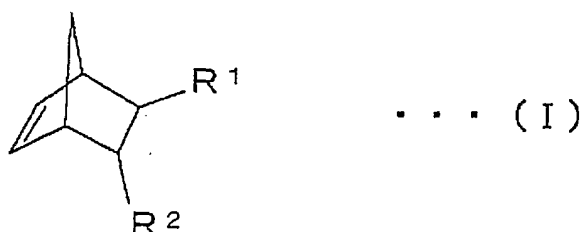
実施例2のシリカアルミナ触媒（日揮化学（株）製 N-632L）反応温度110℃で異性化反応を行った代りに、セラミックボールで反応温度を250℃で異性化を行ったこと以外は実施例2と同様に操作した。その結果、異性化原料の5, 6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを回収したのみで異性化反応は起こらなかった。

産業上の利用分野

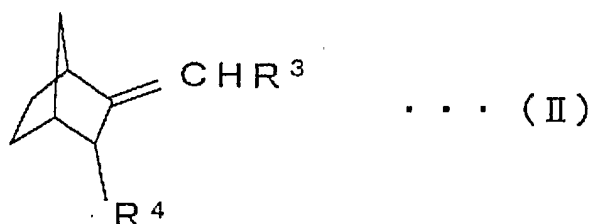
本発明の製造方法によれば、2-ブテンや1-ブテンなど安価な非環状オレフィン原料を用い、しかも一工程もしくは二工程で目的物である2-メチレン-3-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 3-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、2-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、および2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどのビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体を製造できるので、経済的かつ効率的な製造方法である。

請 求 の 範 囲

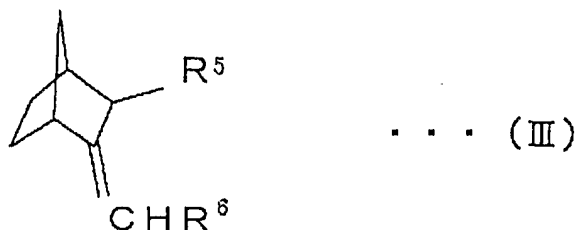
1. 炭素数3～4の非環状オレフィンの一種または二種以上とシクロペンタジエンを反応させ、次いで生成した下記の一般式 (I)



(式中、 R^1 , R^2 は水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 R^1 と R^2 の炭素数の和が1または2である。) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体を、異性化触媒の存在下で異性化することにより、下記の一般式 (II)



(式中、 R^3 , R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^3 と R^4 の炭素数の和が0または1である。)、下記の一般式 (III)



(式中、 R^5 , R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 と R^6 の炭素数の和が0または1である。)、および下記の一般式 (IV)

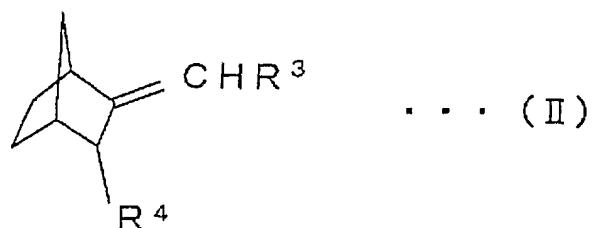


(式中、 R^7 , R^8 は水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 R^7 と R^8 の炭素数の和が1または2である。) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の一種または二種以上を製造するビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

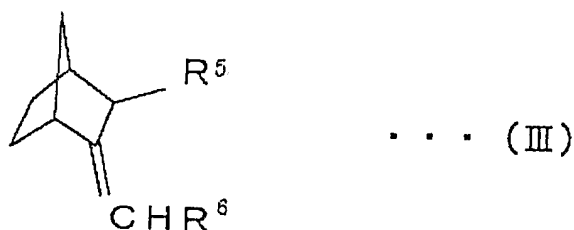
2. 非環状オレフィンが2-ブテンであり、一般式 (I) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体が5, 6-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-メチレン-3-メチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2, 3-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである請求項1に記載のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

3. 非環状オレフィンが1-ブテンであり、一般式 (I) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体が5-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチリデンビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである請求項1に記載のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

4. 異性化触媒の存在下で、炭素数3~4の非環状オレフィンの一種または二種以上とシクロペンタジエンを反応させ、同時に異性化反応を行うことにより、下記の一般式 (II)



(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^3 と R^4 の炭素数の和が0または1である。)、下記の一般式 (III)



(式中、 R^5 、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 と R^6 の炭素数の和が0または1である。)、および下記の一般式 (IV)



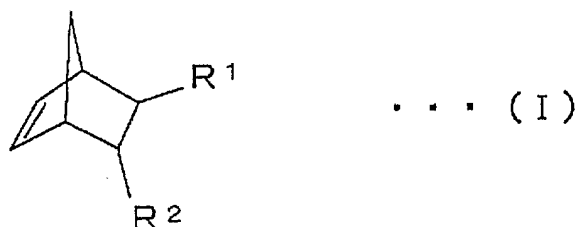
(式中、 R^7 、 R^8 は水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 R^7 と R^8 の炭素数の和が1または2である。) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の一種または二種以上を製造するビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

5. 非環状オレフィンが2-ブテンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-メチレン-3-メチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2, 3-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである請求項4に記載のビスクロ [2. 2.

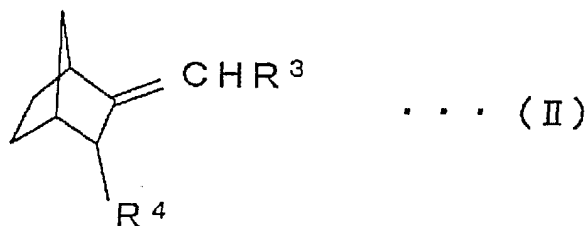
1] ヘプタン誘導体の製造方法。

6. 非環状オレフィンが1-ブテンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチリデンビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである請求項4に記載のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

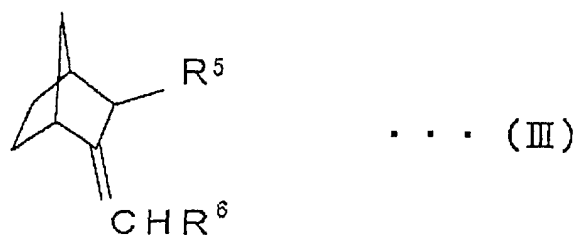
7. 下記の一般式 (I)



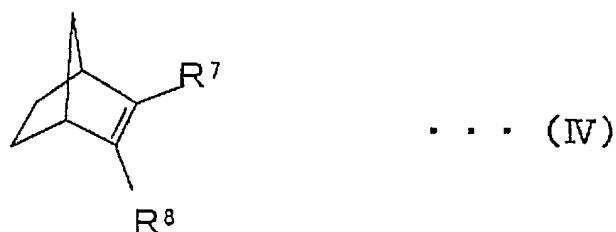
(式中、 R^1 , R^2 は水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 R^1 と R^2 の炭素数の和が1または2である。) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体を、異性化触媒の存在下で異性化することにより、下記の一般式 (II)



(式中、 R^3 , R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^3 と R^4 の炭素数の和が0または1である。)、下記の一般式 (III)



(式中、 R^5 、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 と R^6 の炭素数の和が0または1である。)、および下記の一般式 (IV)



(式中、 R^7 、 R^8 は水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 R^7 と R^8 の炭素数の和が1または2である。) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の一種または二種以上を製造するビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

8. 一般式 (I) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体が5, 6-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が、2-メチレン-3-メチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2, 3-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンである請求項7に記載のビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

9. 一般式 (I) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン誘導体が5-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンであり、一般式 (II) または (III) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチリデンビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、一般式 (IV) で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体が2-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンであり、

1] ヘプトー２－エンである請求項 7 に記載のビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

10. 異性化触媒が固体酸触媒である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

11. シクロペンタジエンの代わりにジシクロペンタジエンを用い、ジシクロペンタジエンをシクロペンタジエンに熱分解させながら炭素数 3 ～ 4 の非環状オレフィンの一種または二種以上と反応させる請求項 1 ～ 6 および 10 のいずれかに記載のビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン誘導体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C5/25, C07C13/40, C07C13/42

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)

Int.Cl.⁷ C07C5/25, C07C13/40, C07C13/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-40956, A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 15 February, 1994 (15.02.94) (Family: none)	1-11
A	JP, 49-69650, A (Nippon Oil Company, Ltd.), 05 July, 1974 (05.07.74) (Family: none)	1-11



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 document 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
23 April, 2001 (23.04.01)Date of mailing of the international search report
15 May, 2001 (15.05.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C5/25, C07C13/40, C07C13/42		
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 ⁷ C07C5/25, C07C13/40, C07C13/42		
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		
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)		
CASREACT (STN)		
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 請求の範囲の番号
A	JP, 6-40956, A (出光石油化学株式会社) 15. 2月. 1994 (15. 02. 94) (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 49-69650, A (日本石油株式会社) 5. 7月. 1974 (05. 07. 74) (ファミリーなし)	1-11
☐ 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	23. 04. 01	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 藤森 知郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3443