

公 告 本

申請日期	87.8.1
案 號	87112463
類 別	C07B 43/08, B01J 23/04

A4
C4

453983

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	氫氰化方法及其所用多齒亞磷酸鹽配體與鎳觸媒之組合物
	英 文	HYDROCYANATION-PROCESSES AND MULTIDENTATE PHOSPHITE LIGAND AND NICKEL CATALYST COMPOSITIONS THEREFOR
二、發明 人	姓 名	1.威爾森 坦恩 2.詹姆士 麥可 蓋納
	國 籍	皆美國
	住、居所	1.美國賓夕法尼亞州布斯溫市布魯克洛特巷3781號 2.美國德來懷州威明頓市第三大廈北傑克森街815號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代 表 人 姓 名	馬瑞安.迪.麥克奈海

裝

訂

線

453983

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
 美國 1997年7月29日 60/054,075 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明大致關於單烯系不飽和化合物之氫氰化方法及觸媒前身組合物，其中在路易士(Lewis)酸促進劑之存在下使用零價鎳與多齒亞磷酸鹽配體。尤其，配體包含苯酚基團。

發明背景

技術中已知氫氰化觸媒系統，尤其係關於烯系不飽和化合物之氫氰化之觸媒系統。例如，在商業上重要的耐綸合成領域中，已知可有效將丁二烯氫氰化生成戊烯腈(PN)，及後續將戊烯腈氫氰化生成己二腈(ADN)之系統。

使用過渡金屬錯合物與單齒亞磷酸鹽配體使烯系不飽和化合物氫氰化在先前技術中有文獻說明。例如，參見，美國專利 3,496,215；3,631,191；3,655,723；及 3,766,237；及 Tolman 等人，催化作用進展(Advances in Catalysis)，1985，33，1。使活化烯系不飽和化合物，諸如共軛烯系不飽和化合物(例如丁二烯及苯乙烯)，及應變烯系不飽和化合物(例如去甲萜烯)氫氰化，可不使用路易士酸促進劑而進行，而使不活化烯系不飽和化合物，諸如 1-辛烯及 3-戊烯腈氫氰化，則須使用路易士酸促進劑。

關於在氫氰化反應中使用促進劑之教授見於，例如，美國專利 3,496,217。此篇專利發表使用選自大量金屬陽離子化合物之促進劑與各種陰離子作為觸媒促進劑之氫氰化作用之改良。美國專利 3,496,218 發表利用各種含硼化合物，包括三苯基硼及鹼金屬硼氫化物促進之鎳氫氰化觸媒。美國專利 4,774,353 發表在零價鎳觸媒及三有機錫觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

束

五、發明說明(2)

促進劑之存在下，自不飽和腈，包括PN，製備二腈，包括ADN之方法。此外，美國專利4,874,884發表在根據ADN合成之反應動力所選擇之促進劑之增效組合之存在下，經由零價鎳催化氫氰化戊烯腈而製造ADN之方法。

經證實亞磷酸鹽配體為在活化烯系不飽和化合物之氫氰化中之有效的配體。例如，參見，Baker, M.J.，及Pringle, P.G.，化學學會期刊，化學通訊(J. Chem. Soc., Chem. Commun.)，1991，1292；Baker等人，化學學會期刊，化學通訊，1991，803；聯碳公司(Union Carbide)，WO 93,03839。此外，已有發表將亞磷酸鹽配體與銻使用於官能化烯系不飽和化合物之氫甲醯化作用中：參見，Cuny等人，美國化學學會期刊(J. Am. Chem. Soc.)，1993，115，2066。

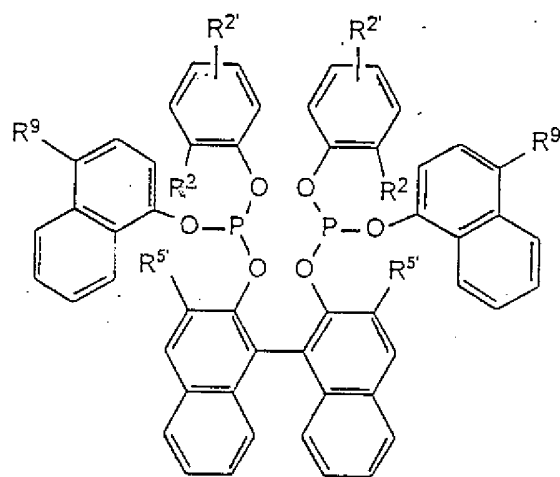
1996年4月30日發行之美國專利5,512,696發表使用類似於本發明所包含之零價鎳及某些多齒亞磷酸鹽配體，及路易斯酸促進劑，使單烯系不飽和化合物氫氰化之方法及觸媒組合物，除了本發明在亞磷酸鹽配體上選擇萘酚基團替代酚基團。

類似於美國專利5,512,696，本發明提供較使用於單烯系不飽和化合物之氫氰化之先前方法及觸媒錯合物更快速、更具選擇性、更有效、及更穩定之方法及觸媒前身組合物。熟悉技術人士經由參照隨後之發明詳述當可明白本發明之其他目的及優點。

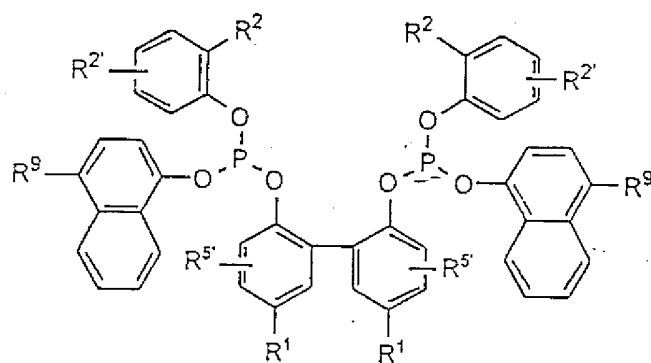
發明概述

五、發明說明(3)

本發明提供一種氫氰化方法，其包括使無環、脂族、單烯系不飽和化合物，其中烯系雙鍵不與分子中之任何其他烯烴基團共軛，與HCN之來源，在包含路易士酸、零價鎳、及至少一種選自由以下化學式I、II、III、IV、V、VI、VII及VIII所表示之群之多齒亞磷酸鹽配體之觸媒前身組合物之存在下反應，其中在化學式I、II、III、IV、V、VI、VII及VIII中之所有類似的參考字母除非作進一步的明確限制，否則其具有相同的意義。



化學式 I



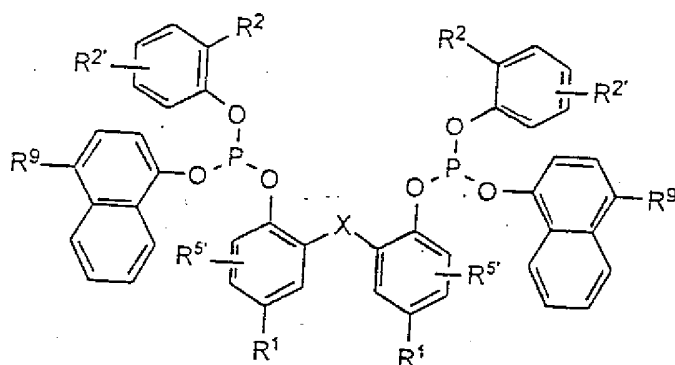
化學式 II

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

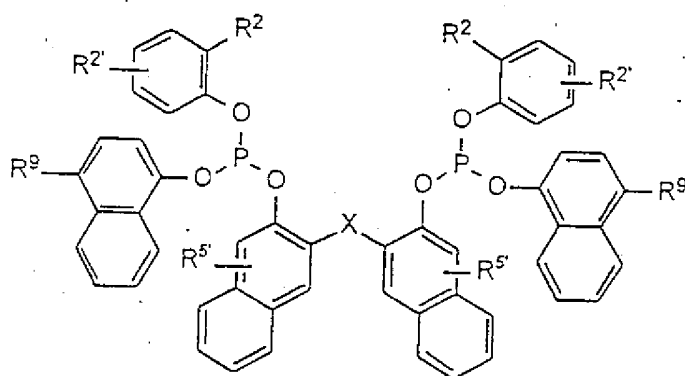
訂

錄

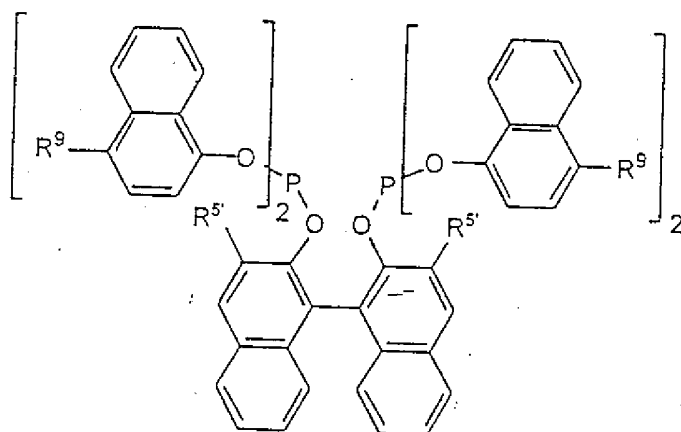
五、發明說明(4)



化學式 III



化學式 IV



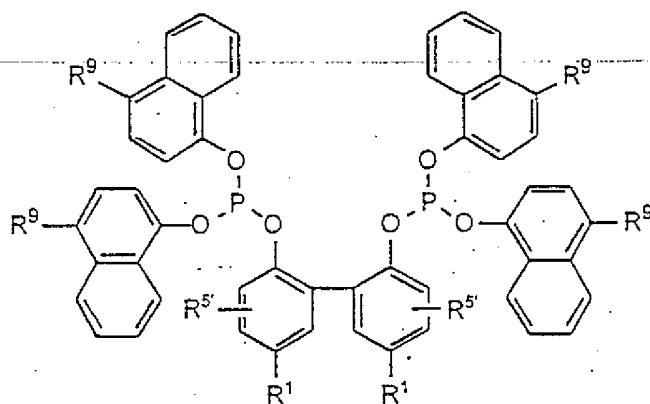
化學式 V

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

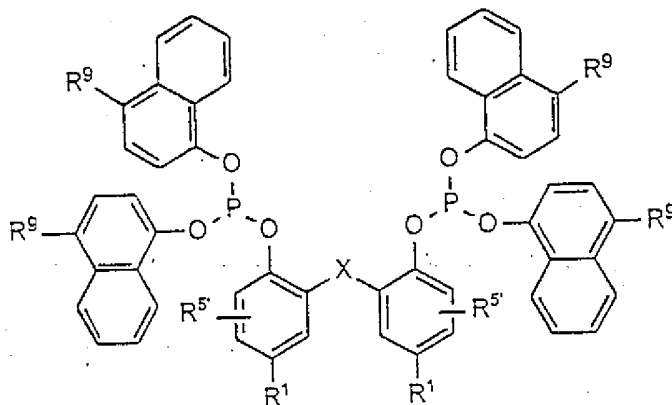
裝

訂

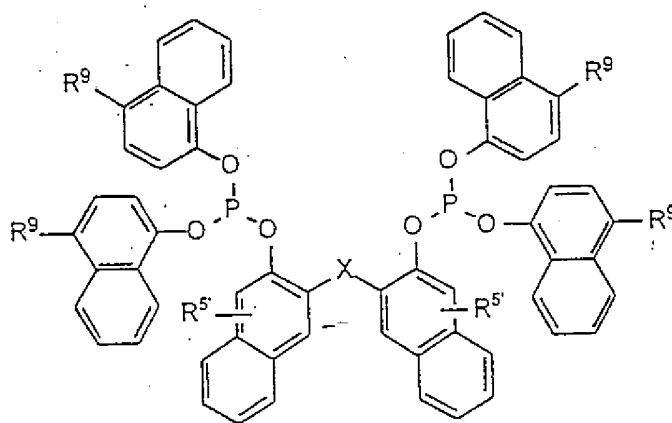
五、發明說明(5)



化學式 VI



化學式 VII



化學式 VIII

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

其中

各 R^1 分別為H，鹵素，1至12個碳原子之第一、第二、或第三烴基， OR^3 ，其中 R^3 為 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 為 C_1 至 C_{12} 烷基、或芳基；

各 R^2 及 $R^{2'}$ 分別為H，鹵素，1至12個碳原子之第一、第二或第三烴基， OR^3 ，其中 R^3 為 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 為 C_1 至 C_{12} 烷基、或芳基；當 $R^{2'}$ 不為氫時， $R^{2'}$ 不可為氧之鄰位；

各 $R^{5'}$ 分別為H，鹵素，1至12個碳原子之第一、第二或第三烴基， OR^3 ，其中 R^3 為 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 為 C_1 至 C_{12} 烷基、或芳基；

各 R^9 分別為H，鹵素，1至12個碳原子之第一、第二或第三烴基， OR^3 ，其中 R^3 為 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 為 C_1 至 C_{12} 烷基、或芳基；及

各X分別為O或 $CH(R^{4'})$ ，其中 $R^{4'}$ 為H、芳基、或 C_1 至 C_{12} 烷基。

術語"第二"及"第三"在此係指鍵結至芳環之碳原子。

在以上之觸媒前身組合物中，將路易士酸視為促進劑。

術語"烴基"係技術中所熟知，且係指移去一個氫原子之烴分子。此等分子可包含單、雙或參鍵。

較佳具體實施例之詳述

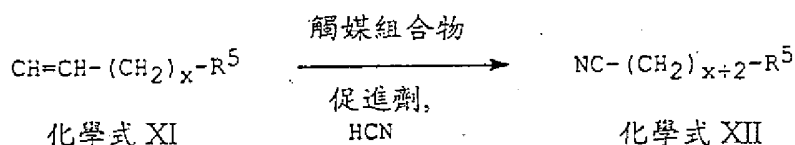
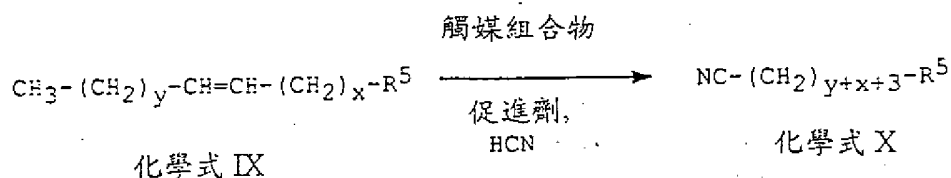
可有效用於本發明方法中之代表性的烯系不飽和化合物示於化學式IX或XI，及製造出之相關的端腈化合物分別如化學式X或XII所說明，其中類似的參考字母具有相同的意

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

義。



其中

R^5 為 H、CN、 $\text{CO}_2\text{R}^{3'}$ 、或全氟烷基；

y 為 0 至 12 之整數；

當 R^5 為 H、 $\text{CO}_2\text{R}^{3'}$ 、或全氟烷基時， x 為 0 至 12 之整數；

當 R^5 為 CN 時， x 為 1 至 12 之整數；及

$\text{R}^{3'}$ 為 C_1 至 C_{12} 烷基、或芳基。

可將本發明之觸媒組合物視作"前身"組合物，由於零價鎳在某個時刻會錯合至多齒亞磷酸鹽配體，及在氫氰化過程中多半會再發生額外的反應，其諸如，比方說，起始的觸媒組合物錯合至烯系不飽和化合物。

此等配體可利用技術中已知之各種方法製備得，例如，參見三菱公司(Mitsubishi Kasei Corporation)之歐洲專利申請案 92109599.8 及相關的 Sato 等人之美國專利 5,235,113 中之說明。4-甲氧基-1-萘酚與三氯化磷反應產生磷氯化物(phosphorochloridite)。此磷氯化物與 2,2'-二羥基-5,5'-二甲氧基-1,1'-伸聯苯基在三乙胺鹼之存在下

五、發明說明(8)

的反應產生化學式VI之配體。

磷氯化物可利用技術中已知之各種方法製備得，例如，參見聚合物(Polymer)，1992，33，161；無機合成(Inorganic Synthesis)，1966，8，68；美國專利5,210,260；Z. Anorg. Allg. Chem.，1986，535，221中之說明。磷氯化物可利用大量的鄰位取代酚(例如，2-第三丁酚)，由 PCl_3 及酚於原位製備得。若使用較低量的群體，典型上需要藉由高真空蒸餾純化。對於大型操作，高真空蒸餾相當困難。一種製備磷氯化物之改良方法包括利用HCl處理N,N-二烷基二芳基磷醯胺化物(phosphoramidite)。已利用此方式製備得 $\text{ClP}(\text{OMe})_2$ ，參見Z. Naturforsch，1972，27B，1429。衍生自取代酚之磷氯化物已利用此步驟製備得，如說明於1995年11月28日提出申請之共同申請共同受讓的申請案編號08/563,718號。亦經發現1-萘酚之磷氯化物可在似鹼三乙胺之存在下，由 PCl_3 及1-萘酚製備得。

零價鎳化合物可根據技術中熟知之技術而製備或產生，如說明於，例如，美國專利3,496,217、3,631,191、3,846,461、3,847,959、及3,903,120，將其併入本文為參考資料。包含可被有機磷配體所取代之配體之零價鎳化合物為零價鎳之較佳來源。兩此種較佳的零價鎳化合物為 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD為1,5-環辛二烯)及 $\text{Ni}\{\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ ，此兩者皆係技術中所知曉。或者，二價鎳化合物可與還原劑結合，以在反應中提供作為零價

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(9)

鎳之來源。適當的二價鎳化合物包括化學式 NiY_2 之化合物，其中Y為鹵化物、羧酸根、或乙醯丙酮根。適當的還原劑包括金屬硼氫化物、金屬鋁氫化物、金屬烷基、Zn、Fe、Al、Na、或 H_2 。元素鎳，以鎳粉較佳，當與鹵化觸媒結合時，如美國專利3,903,120所說明，其亦係零價鎳之適當來源。

可有效用於本發明之非共軛無環、脂族、單烯系不飽和起始物料包括含自2至大約30個碳原子之不飽和有機化合物。3-戊烯腈及4-戊烯腈為特佳。實際上，當根據本發明使用非共軛無環脂族單烯系不飽和化合物時，可有直至約10重量百分比之單烯系不飽和化合物以共軛異構物之形式存在，其之本身可經歷氫氰化作用。舉例來說，當使用3-戊烯腈時，其可有多至10重量百分比為2-戊烯腈。(此處所使用之術語"戊烯腈"係與"氰丁烯"同義)。適當的不飽和化合物包括未被取代的烴以及被不會侵蝕觸媒之基團，諸如氰基，取代之烴。此等不飽和化合物包括含自2至30個碳之單烯系不飽和化合物諸如乙烯、丙烯、1-丁烯、2-戊烯、2-己烯等等，非共軛二烯系不飽和化合物諸如丙二烯，被取代的化合物諸如3-戊烯腈、4-戊烯腈、戊-3-烯酸甲酯，及具有全氟烷基取代基之烯系不飽和化合物諸如，比方說， C_zF_{2z+1} ，其中z為直至20之整數。單烯系不飽和化合物亦可與酯基團，諸如戊-2-烯酸甲酯共軛。

可有效用於本發明之起始烯系不飽和化合物及其氫氰化產物為示於以上之化學式IX至XII者。化學式IX之化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表

五、發明說明 (10)

產生化學式X之端腓，而化學式XI之化合物產生化學式XII之端腓。

較佳者為非共軛直鏈烯、非共軛直鏈烯-腓、非共軛直鏈烯酸酯、直鏈2-烯酸酯及全氟烷基乙烯。最佳的基質包括3-及4-戊烯腓、2-、3-、及4-戊烯酸烷酯、及 $C_zF_{2z+1}CH=CH_2$ (其中z為1至12)。

較佳的產物為端烷腓、直鏈二氟烯、直鏈脂族氟酯、及3-(全氟烷基)丙腓。最佳的產物為己二腓、5-氟基戊酸烷酯、及 $C_zF_{2z+1}CH_2CH_2CN$ ，其中z為1至12。

本氫氟化方法可例如，經由將反應器裝填反應物、觸媒組合物、及若有之溶劑而進行；但將氟化氫緩慢地加至其他反應成份之混合物中較佳。氟化氫可以液體或以蒸氣提供給反應。另一種適當的技術係將反應器裝填觸媒、及待使用溶劑，並將不飽和化合物及HCN兩者緩慢地供應至反應混合物中。不飽和化合物對觸媒之莫耳比可自約10:1變化至約2000:1。

反應介質以例如，經由攪拌或擺動而振搖較佳。反應產物可利用習知之技術，諸如，比方說，利用蒸餾而回收。反應可以逐批或以連續方式進行。

氫氟化反應可在有或沒有溶劑之下進行。如有使用溶劑的話，其在反應溫度及壓力下應為液體，且對不飽和化合物及觸媒為惰性。適當的溶劑包括烴，諸如苯或二甲苯，及腓，諸如乙腓或苯甲腓。在某些情況下，待氫氟化的不飽和化合物本身可提供作為溶劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(11)

確切的溫度在某種程度上係視所使用的特定觸媒、所使用的特定不飽和化合物及期望速率而定。一般可使用自 -25°C 至 200°C 之溫度， 0°C 至 150°C 之範圍為較佳。

對於進行本發明，大氣壓力可令人滿意，因此自約0.05至10大氣壓(50.6至1013 kPa)之壓力為較佳。若須要，可使用直至10,000 kPa以上之較高壓力，但任何可因此而獲得之好處，由於此種操作之提高成本而可能無法被認為適當。

可以蒸氣或液體將HCN引入至反應中。或者可使用氰醇作為HCN之來源。例如，參見美國專利3,655,723。

本發明之方法係在一或多種同時影響觸媒系統之活性及選擇性之路易士酸促進劑之存在下進行。促進劑可為無機或有機金屬化合物，其中陽離子係選自銦、鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、銅、鋅、硼、鋁、鈮、鎢、鉬、鎳及錫。其例子包括 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、 CuCl_2 、 CuCl 、 $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ 、 CoCl_2 、 CoI_2 、 FeI_2 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ 、 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 、 TiCl_4 、 TiCl_3 、 $\text{ClTi}(\text{OiPr})_3$ 、 MnCl_2 、 ScCl_3 、 AlCl_3 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{異}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 Ph_2AlCl 、 PhAlCl_2 、 ReCl_5 、 ZrCl_4 、 NbCl_5 、 VCl_3 、 CrCl_2 、 MoCl_5 、 YCl_3 、 CdCl_2 、 LaCl_3 、 $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ 、 SmCl_3 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 TaCl_5 。適當的促進劑進一步說明於美國專利3,496,217、3,496,218、及4,774,353。其包括金屬鹽(諸如 ZnCl_2 、 CoI_2 、及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

東

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (12)

SnCl_2)、及有機金屬化合物(諸如 RAlCl_2 、 $\text{R}_3\text{SnO}_3\text{SCF}_3$ 、及 R_3B ，其中R為烷基或芳基)。美國專利4,874,884說明可如何選擇促進劑之增效組合，以提高觸媒系統之催化活性。較佳的促進劑包括 CdCl_2 、 FeCl_2 、 ZnCl_2 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、及 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ ，其中 $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ 、或 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ 。促進劑對存在於反應中之鎳之莫耳比可在約1:16至約50:1之範圍內。

實施例

以下之非限制性的代表實施例說明本發明之方法及觸媒組合物。除非特別指明，否則所有份數、比例、及百分比係以重量計。在各實施例中，除非特別說明，否則係採用以下之步驟。

在溫度自動控制的油浴中加熱混合物。經由使無水氮氣遞送氣體發泡通過維持在 0°C 冰浴中之液態HCN，而將HCN以HCN/ N_2 氣體混合物之形式提供至燒瓶。如此提供約為35% HCN(體積/體積)之蒸氣流。定期利用氣相層析術(GC)分析樣品。在實施例中。ADN代表己二腈，MGN代表2-甲基戊二腈，及ESN代表乙基丁二腈。COD代表1,5-環辛二烯，及THF代表四氫呋喃。

實施例1

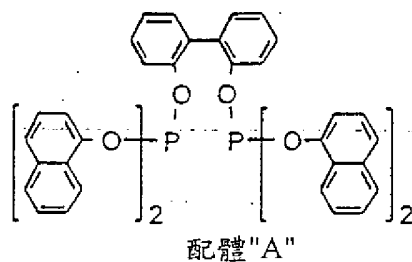
化學式VI，其中各 R^9 、 $\text{R}^{5'}$ 、 R^1 為氮之配體"A"之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

製

五、發明說明 (13)



於含 1.154 克 (8.0 毫莫耳) 1-萘酚及 0.55 克 (2.4 毫莫耳) PCl_3 溶於 60 毫升甲苯及 10 毫升 THF 之冷卻溶液 (-30°C) 中緩慢加入含 1.0 克 (9.9 毫莫耳) NEt_3 溶於 20 毫升甲苯之冷卻溶液 (-30°C)。將混合物升溫至室溫，反應混合物在 C_6D_6 中之 ^{31}P NMR 在 162.5 ppm 下顯現一個主要波峰 [1-萘酚之磷氯化物， $(1-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2\text{PCl}$]，及在 130.1 ppm 下顯現亞磷酸三芳酯 $[(1-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_3\text{P}]$ 之次要波峰。加入含 0.37 克 (2.0 毫莫耳) 2,2'-雙酚及 0.4 克 (4.0 毫莫耳) NEt_3 之甲苯溶液。將混合物攪拌 0.5 小時，過濾通過矽藻土，以甲苯洗滌，並在真空中蒸發溶劑。殘餘物經真空乾燥得 1.717 克之棕色糊。在 C_6D_6 中之 ^{31}P NMR：130.3 ppm 以及在 143.6、131.1、129.4 ppm 下由於不純物所致之次要波峰。

實施例 1A

利用配體 "A" / $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 與氯化鋅促進劑使 3-戊烯腈氫

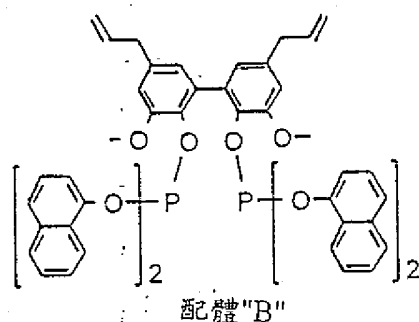
氫化

將 368 毫克配體 "A"、40 毫克 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 、及 20 毫克 ZnCl_2 溶解於 5 毫升 3-戊烯腈中。在 30 毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下，以 HCN 處理混合物 1 小時。GC 分析顯示 38.8% ADN、6.8% MGN、及 2.7% ESN (生成 ADN 之選擇性：80.2%)。

五、發明說明 (14)

實施例2

化學式VI，其中各R¹為2-丙烯基、對氧為鄰位之各R^{5'}為甲氧基、及各R⁹為氫之配體"B"之合成



使用如實施例1所說明之相同步驟於原位製備1-萘酚之磷氯化物，除了使用1.417克(9.83毫莫耳)之1-萘酚、0.675克(4.915毫莫耳)之PCl₃及1.1克(11毫莫耳)之NEt₃。於此混合物中加入0.802克(2.46毫莫耳)之3,3'-二甲氧基-5,5'-二-2-丙烯基-2,2'-二羥基-1,1'-伸聯苯基[根據Dias, A., 植物化學(Phytochemistry), 1988, 27, 3008製備得]及0.650克(6.4毫莫耳) NEt₃溶於15毫升甲苯之溶液。將混合物在室溫下攪拌兩天，並進行如實施例1所說明之處理而得2.475克之棕色糊。在C₆D₆中之³¹P NMR：在133.7 ppm之主要波峰與在145.2、137.3、134.3、131.1 ppm之次要波峰。

實施例2A

利用配體"B"/Ni(COD)₂與氯化鋅促進劑使3-戊烯腈氫

氯化

將404毫克配體"B"及40毫克Ni(COD)₂溶解於5毫升

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

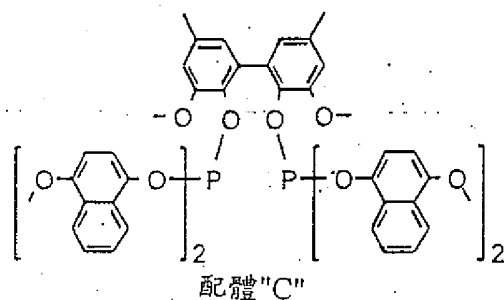
訂

五、發明說明 (15)

THF 中。將溶劑蒸發，然後加入 5 毫升之 3-戊烯腈及 20 毫克之 ZnCl_2 。在 30 毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下，以 HCN 處理混合物 1 小時。GC 分析顯示 62.3% ADN、6.1% MGN、及 2.7% ESN(生成 ADN 之選擇性：87.6%)。

實施例 3

化學式 VI，其中對氧為鄰位之各 $\text{R}^{5'}$ 為甲氧基、各 R^9 為甲氧基、及各 R^1 為甲基之配體 "C" 之合成。



於含 1.395 克 (8 毫莫耳) 4-甲氧基-1-萘酚及 0.55 克 (4 毫莫耳) PCl_3 溶於 80 毫升甲苯及 5 毫升 THF 之冷卻溶液 (-30°C) 中緩慢加入含 0.875 克 (8.7 毫莫耳) NEt_3 溶於 20 毫升甲苯之冷卻溶液 (-30°C)。將混合物升溫至室溫。於攪拌約 45 分鐘後，將混合物置於 -30°C 之冰箱中 10 分鐘。於此混合物中加入 0.600 克 NEt_3 (6 毫莫耳) 及經由利用說明於植物化學 1988, 27, 3008 中之步驟在 15 毫升甲苯中偶合 2-甲氧基-4-甲基酚而製備得之 2,2'-二羥基-3,3'-二甲氧基-5,5'-二甲基-1,1'-伸聯苯基 (550 毫克, 2 毫莫耳)。將混合物攪拌隔夜，過濾通過矽藻土，以甲苯洗滌，並在真空中移除溶劑。殘餘物經真空乾燥得 2.27 克之棕色固體。在 C_6D_6 中之

五、發明說明 (16)

^{31}P NMR : 133.76 ppm 以及在 145.46、134.13、133.56、132.66、及 127.67 ppm 下之不純物之次要波峰。

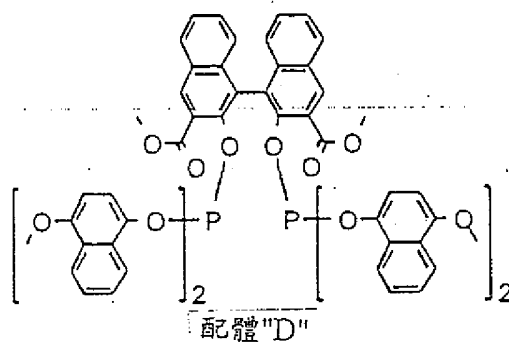
實施例 3A

利用配體 "C"/Ni(COD) $_2$ 與氯化鋅促進劑使 3-戊烯腈氫
氟化

將 404 毫克配體 "C" 及 40 毫克 Ni(COD) $_2$ 溶解於 5 毫升 THF 中。將溶劑蒸發，然後加入 5 毫升之 3-戊烯腈及 20 毫克之 ZnCl $_2$ 。在 30 毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下，以 HCN 處理混合物 1 小時。GC 分析顯示 80.1% ADN、5.8% MGN、及 2.0% ESN(生成 ADN 之選擇性：91.2%)。

實施例 4

化學式 V，其中各 R 9 為甲氧基及各 R $^{5'}$ 為羧酸甲酯之配體

"D" 之合成

此合成採用說明於實施例 1 之相同步驟，但使用 1.394 克之 4-甲氧基-1-萘酚替代 1-萘酚，及使用 0.809 克根據文獻(美國化學學會期刊 1954, 76, 296 及四面體函件 (Tetrahedron Lett.) 1990, 413)製備得之 2,2'-二羥基-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

2

五、發明說明 (17)

1,1'-伸聯萘基-3,3'-二羧酸二甲酯替代2,2'-雙酚。³¹P NMR(C₆D₆)：在129.66 ppm下之主要波峰與在145.62、132.65、130.62及2.07 ppm下之因不純物所致之次要波峰。

實施例4A

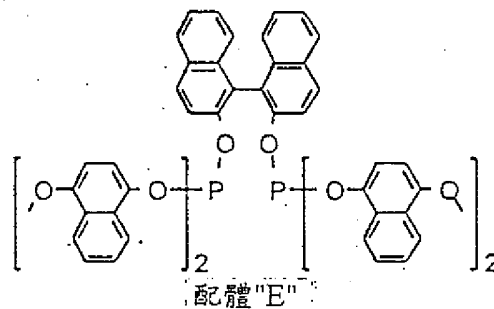
利用配體"D"/Ni(COD)₂與氯化鋅促進劑使3-戊烯腈氫

氰化

將487毫克配體"D"、40毫克Ni(COD)₂、及20毫克ZnCl₂溶解於5毫升3-戊烯腈中。在30毫升/分鐘之氮流率在70°C下，以HCN處理混合物1小時。GC分析顯示28.7% ADN、3.3% MGN、及0.7% ESN(生成ADN之選擇性：87.9%)。

實施例5

化學式V，其中各R⁹為甲氧基及各R⁵為氫之配體"E"之

合成

此合成採用說明於實施例4之相同步驟，但以0.573克之2,2'-雙萘酚替代2,2'-二羧基-1,1'-伸聯萘基-3,3'-二羧酸二甲酯。³¹P NMR(C₆D₆)：130.62與在144.61及132.80

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

ppm下之因不純物所致之次要波峰。

實施例5A

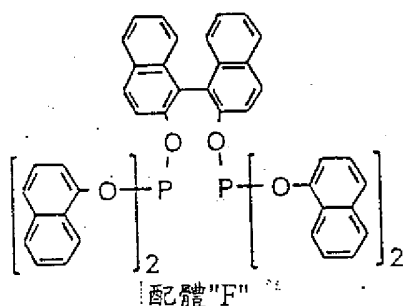
利用配體"E"/Ni(COD)₂與氯化鋅促進劑使3-戊烯腈氫

氫化

將437毫克配體"E"及40毫克Ni(COD)₂溶解於5毫升THF中。將溶劑蒸發，然後加入5毫升之3-戊烯腈及20毫克之ZnCl₂。在30毫升/分鐘之氮流率在70°C下，以HCN處理混合物1小時。GC分析顯示54.6% ADN、10.3% MGN、及4.4% ESN(生成ADN之選擇性：78.8%)。

實施例6

化學式V，其中各R⁹為氫及各R^{5'}為氫之配體"F"之合成



於含8.650克(60毫莫耳)1-萘酚及4.120克(30毫莫耳)PCl₃溶於120毫升甲苯及20毫升THF之冷卻溶液(-30至-40°C)中緩慢加入含6.58克(65毫莫耳)NEt₃溶於40毫升甲苯之溶液。使混合物升溫至室溫並攪拌3小時。反應混合物在C₆D₆中之³¹P NMR在162.70 ppm下顯現一個主要波峰，及在130.96 ppm下顯現次要波峰。加入含4.295克(15毫莫耳)2,2'-雙萘酚及3.5克(35毫莫耳)NEt₃之甲苯溶液。

五、發明說明 (19)

將混合物攪拌隔夜，過濾通過矽藻土，以甲苯洗滌然後在真空中蒸發溶劑。殘餘物經真空乾燥得9.228克之橙色固體。在 C_6D_6 中之 ^{31}P NMR: 130.54 ppm以及在144.49及131.14 ppm下之因不純物所致之次要波峰。

實施例6A

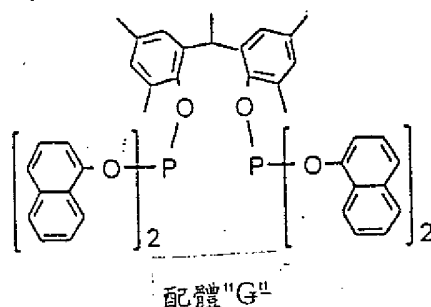
利用配體"F"/ $Ni(COD)_2$ 與氯化鋅促進劑使3-戊烯腈

氰化

將401毫克配體"F"、40毫克 $Ni(COD)_2$ 、及20毫克 $ZnCl_2$ 溶解於5毫升3-戊烯腈中。在30毫升/分鐘之氮流率在 $70^\circ C$ 下，以HCN處理混合物1小時。GC分析顯示38.5% ADN、8.2% MGN、及3.8% ESN(生成ADN之選擇性: 76.1%)。

實施例7

化學式VII，其中各 R^9 為氫、對氧為鄰位之各 $R^{5'}$ 為甲基、各 R^1 為甲基、及X為 $CHCH_3$ 之配體"G"之合成



在 $-70^\circ C$ 下於6.0克(47毫莫耳)1-萘酚及2.86克(21毫莫耳) PCl_3 溶於40毫升THF之溶液中加入5克(50毫莫耳) NEt_3 溶於5毫升THF之溶液。將混合物攪拌20分鐘，然後

五、發明說明 (20)

加入2.81克(10毫莫耳)2,2'-亞乙基雙(4,6-二甲基酚)[根據Yamada等人, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1989, 62, 3603製備得]及5克(50毫莫耳)之 NEt_3 溶於THF。將混合物攪拌隔夜, 過濾通過矽藻土, 然後經由旋轉蒸發移除溶劑。於殘餘物中加入100毫升異丙醇。收集所生成之固體, 並真空乾燥而得7.7克之期望產物的淡棕色固體。 ^{31}P NMR(C_6D_6): 134.2 ppm。FABMS(m/z): 實測值: 903.38(M^++H); M^++H 之計算值($\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{P}_2+\text{H}$): 903.30。

實施例7A

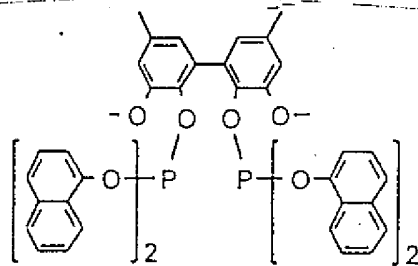
利用配體"G"/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 與氯化鋅促進劑使3-戊烯腈氮

氯化

將380毫克配體"G"、40毫克 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 、及20毫克 ZnCl_2 溶解於5毫升3-戊烯腈中。在30毫升/分鐘之氮流率在70°C下, 以HCN處理混合物1小時。GC分析顯示63.9% ADN、13.9% MGN、及2.8% ESN(生成ADN之選擇性: 89.5%)。

實施例8

化學式VI, 其中各 R^9 為氮、對氧為鄰位之各 R^5 為甲氧基、及各 R^1 為甲基之配體"H"之合成



配體"H"

五、發明說明(21)

在 -70°C 下於6.0克(47毫莫耳)1-萘酚及2.86克(21毫莫耳) PCl_3 溶於40毫升THF之溶液中加入5克(49毫莫耳) NEt_3 溶於5毫升THF之溶液。將混合物攪拌20分鐘，然後加入2.85克(10毫莫耳)3,3'-二甲氧基-5,5'-二甲基-2,2'-二羥基-1,1'-伸聯苯基[利用說明於植物化學1988, 27, 3008中之步驟經由偶合2-甲氧基-4-甲基酚而製備得]及5克(49毫莫耳)之 NEt_3 溶於THF。將混合物攪拌隔夜，過濾通過矽藻土，然後經由旋轉蒸發移除溶劑。以100毫升之異丙醇處理殘餘物。收集所生成之固體，並真空乾燥而得7.45克之期望產物的淡棕色固體。 ^{31}P NMR(C_6D_6)：133.9與在145.1及131.0 ppm下因不純物所致之次要波峰。FABMS(m/z)：實測值：907.26($\text{M}^+ + \text{H}$)； $\text{M}^+ + \text{H}$ 之計算值($\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{P}_2 + \text{H}$)：907.26。

實施例8A

利用配體"H"/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 與氯化鋅促進劑使3-戊烯腈氫

氫化

將381毫克配體"H"、40毫克 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 、及20毫克 ZnCl_2 溶解於5毫升3-戊烯腈中。在30毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下，以HCN處理混合物1小時。GC分析顯示80.7% ADN、6.9% MGN、及2.6% ESN(生成ADN之選擇性：89.5%)。

實施例9

化學式V，其中各 R^9 為氫及各 $\text{R}^{5'}$ 為羧酸異丙酯之配體"I"

之合成

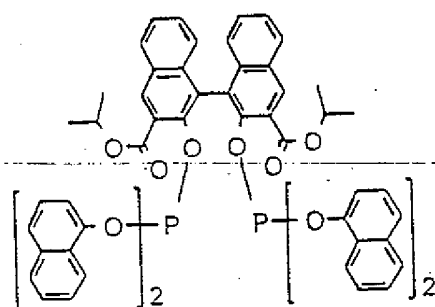
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (22)



配體 "I"

在乾燥箱中，將 Et_2NPCI_2 (8.65 克，50 毫莫耳) 及 1-萘酚 (14.4 克，100 毫莫耳) 加至具有磁石攪拌棒及 100 毫升無水乙醚之 250 毫升圓底燒瓶中。在室溫下逐滴將三乙胺 (10.1 克，100 毫莫耳) 加至 $\text{PCl}_2(\text{NEt}_2)$ 及 1-萘酚之乙醚溶液中，然後將混合物攪拌隔夜。 ^{31}P NMR 之分析顯示反應完全 (在 140.5 ppm 下之單一信號)。將氯化三乙胺鹽自乙醚溶液過濾出，然後以無水乙醚 (2x50 毫升) 洗滌。蒸發乙醚濾液而得 $(1-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O})_2\text{PNEt}_2$ 之油。

在乾燥箱中，將 $(1-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O})_2\text{PNEt}_2$ (3.89 克，10.0 毫莫耳) 加至具有磁石攪拌棒及 50 毫升無水乙醚之 100 毫升圓底燒瓶中。利用注射器逐滴加入氯化氫之 1.0 M 乙醚溶液 (20.0 毫升，20.0 毫莫耳)。利用 ^{31}P NMR 分析所生成之乙醚溶液顯示 $(1-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O})_2\text{PNEt}_2$ 已完全轉化成 $(1-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O})_2\text{PCl}$ ($\delta = 162.4$ ppm)。經由過濾將氯化二乙胺固體自乙醚溶液分離出，然後以無水乙醚 (2x5 毫升) 洗滌。將結合乙醚濾液冷卻至 -20°C ，然後加入 2,2'-二羥基-1,1'-伸聯萘基-3,3'-二羧酸二異丙酯 (2.29 克，5.0 毫莫耳)，接著再逐滴加入無水三乙胺 (1.01 克，10.0 毫莫耳)。將混合物在室溫下攪拌隔夜。經由過濾將三乙胺鹽移除，然後將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (23)

乙醚濾液蒸發。將殘餘物再溶解於二氯甲烷，然後利用己烷使產物沉澱。重覆此純化步驟三次，以得到具有在 CDCl_3 中觀察到在 128 ppm 下之單一 ^{31}P NMR 信號之白色固體。FABMS(m/z)：實測值：1092； $\text{M}^+ + \text{H}$ 之計算值 ($\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{P}_2 + \text{H}$)：1092。

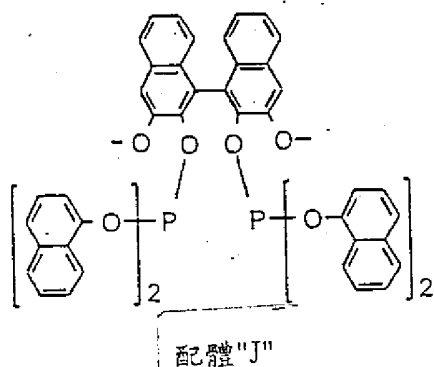
實施例 9A

利用配體 "I"/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 與氯化鋅促進劑使 3-戊烯腈氫氰化。將 458 毫克配體 "I" 及 40 毫克 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 溶解於 5 毫升 THF 中。將溶劑蒸發，並加入 5 毫升之 3-戊烯腈及 20 毫克之 ZnCl_2 。在 30 毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下，以 HCN 處理混合物 1 小時。GC 分析顯示 69.3% ADN、12.1% MGN、及 2.9% ESN (生成 ADN 之選擇性：82.2%)。

實施例 10

化學式 V，其中各 R^9 為氫及各 $\text{R}^{5'}$ 為甲氧基之配體 "J" 之

合成



經由在甲苯中利用氧及如說明於四面體函件，1990，413 中之 $\text{Cu}(\text{TMEDA})(\text{OH})\text{Cl}$ 觸媒氧化偶合 3-甲氧基-2-

五、發明說明 (24)

萘酚 (Recl. Trav. Chim. Pays. Bas. 1995, 112, 216) 而製備 3,3'-二甲氧基-2,2'-二羥基-1,1'-伸聯萘基。
 ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz): 7.8 (d, 1H)、7.1-7.4(m, 4H)、5.9(bs, 1H)、4.1(s, 3H) ppm。LCMS EI(m/z): 實測值: 346; M^+ 之計算值($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$): 346。

如說明於實施例 9, 經由以無水 1.0 M HCl 溶解於乙醚 (10 毫莫耳) 處理 (1- $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}$) $_2\text{PNEt}_2$ (5 毫莫耳) 溶於甲苯 (50 毫升) 之溶液而製備 1-萘酚之磷氯化物, (1- $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}$) $_2\text{PCl}$ 。於經由過濾分離銨鹽後, 將甲苯/乙醚濾液冷卻至 -20°C , 然後加入 3,3'-二甲氧基-2,2'-二羥基-1,1'-伸聯奈基 (0.692 克, 2.0 毫莫耳), 接著再逐滴加入無水三乙胺 (0.61 克, 6 毫莫耳)。將混合物在室溫下攪拌隔夜。經由過濾將三乙銨鹽移除, 然後將濾液蒸發而得。 ^{31}P NMR (初甲苯): 在 131.6 ppm 下之主要信號與在 131.2 及 145.8 ppm 下之次要信號。FABMS(m/z): 實測值: 978; M^++H 之計算值($\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{P}_2+\text{H}$): 978。

實施例 10A

利用配體 "J"/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 與氯化鋅促進劑使 3-戊烯腈氫

氯化

將 411 毫克配體 "J" 及 40 毫克 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 溶解於 5 毫升 THF 中。將溶劑蒸發, 並加入 5 毫升之 3-戊烯腈及 20 毫克之 ZnCl_2 。在 30 毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下, 以 HCN 處理混合物 1 小時。GC 分析顯示 71.6% ADN、6.5% MGN、及 2.8% ESN (生成 ADN 之選擇性: 88.5%)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

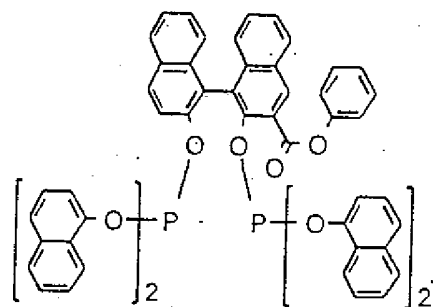
本

五、發明說明 (25)

實施例 11

化學式 V，其中各 R^9 為氫及一 $R^{5'}$ 為羧酸苯酯及另一 $R^{5'}$ 為

氫之配體 "K" 之合成



配體 "K"

經由在甲苯中利用氧及如說明於四面體函件 1990, 413 中之 $\text{Cu}(\text{TMEDA})(\text{OH})\text{Cl}$ 觸媒氧化交叉偶合 3-羥基-2-萘甲酸苯酯與 2-萘酚 (Recl. Trav. Chim. Pays. Bas. 1995, 112, 216) 而製備 2,2'-二羥基-1,1'-伸聯萘基-3-羧酸苯酯。 ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz): 10.53 (s, 1H)、8.99(s, 1H)、8.05-7.85(m, 3H)、7.60-7.05(m, 12H)、4.97 (s, 1H)ppm。

使用說明於實施例 9 之步驟，利用 1-萘酚之磷氯化物， $[(1-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O})_2\text{PCl}]$ ，及 2,2'-二羥基-1,1'-伸聯萘基-3-羧酸苯酯製備配體 "K"。 ^{31}P NMR(初甲苯)：配體 "K" 在 130.4 及 129.4 ppm 下之主要雙線信號與在 130.9、145.0、及 146.2 ppm 下之次要不純物信號。

實施例 11A

利用配體 "K"/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 與氯化鋅促進劑使 3-戊烯腈氫

氰化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

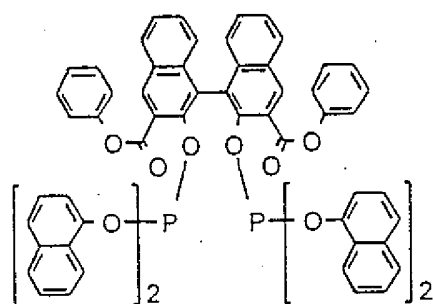
五、發明說明 (26)

將436毫克配體"K"及40毫克 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 溶解於5毫升THF中。將溶劑蒸發，並加入5毫升之3-戊烯腈及20毫克之 ZnCl_2 。在30毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下，以HCN處理混合物1小時。GC分析顯示60.8% ADN、13.3% MGN、及4.3% ESN(生成ADN之選擇性：77.6%)。

實施例12

化學式V，其中各 R^9 為氫及各 $\text{R}^{5'}$ 為羧酸苯酯之配體"L"

之合成



配體"L"

經由在甲苯中利用氧及如說明於四面體函件1990，413中之 $\text{Cu}(\text{TMEDA})(\text{OH})\text{Cl}$ 觸媒氧化偶合3-羥基-2-萘甲酸苯酯(Recl. Trav. Chim. Pays. Bas. 1995，112，216)而製備2,2'-二羥基-1,1'-伸聯萘基-3,3'-二羧酸二苯酯。 ^1H NMR(CDCl_3 ，300 MHz)：10.46 (s, 1H)、8.95(s, 1H)、8.05-7.95(m, 1H)、7.55-7.20(m, 8H)ppm。

使用說明於實施例9之步驟，利用1-萘酚之磷氯化物， $[(1-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O})_2\text{PCl}]$ ，及2,2'-二羥基-1,1'-伸聯萘基-3,3'-二羧酸二苯酯製備配體"L"。 ^{31}P NMR(初甲苯)：在128.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

ppm下之主要信號與在129.6及130.8 ppm下之次要信號。

實施例12A

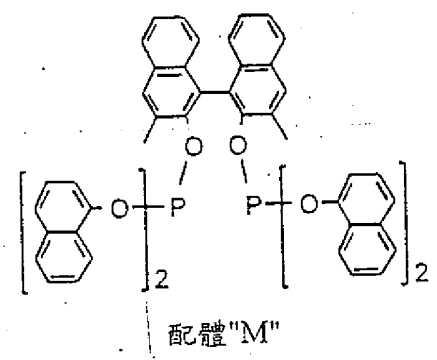
利用配體"L"/Ni(COD)₂與氯化鋅促進劑使3-戊烯腈氫
氯化

將487毫克配體"L"及40毫克Ni(COD)₂溶解於5毫升THF中。將溶劑蒸發，並加入5毫升之3-戊烯腈及20毫克之ZnCl₂。在30毫升/分鐘之氮流率在70℃下，以HCN處理混合物1小時。GC分析顯示22.7% ADN、6.4% MGN、及1.7% ESN(生成ADN之選擇性：73.6%)。

實施例13

化學式V，其中各R⁹為氫及各R^{5'}為甲基之配體"M"之

合成



使用說明於實施例9之步驟，利用1-萘酚之磷氯化物，[(1-C₁₀H₉O)₂PCl]，及3,3'-二甲基-2,2'-二羥基-1,1'-伸聯萘基製備配體"M"。³¹P NMR(初甲苯)：在131.7 ppm下之主要信號與在130.7及142.6 ppm下之較不強的信號。

實施例13A

利用配體"M"/Ni(COD)₂與氯化鋅促進劑使3-戊烯腈氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (28)

氰化

將398毫克配體"M"及40毫克 Ni(COD)_2 溶解於5毫升THF中。將溶劑蒸發，並加入5毫升之3-戊烯腈及20毫克之 ZnCl_2 。在30毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下，以HCN處理混合物1小時。GC分析顯示46.0% ADN、8.9% MGN、及3.3% ESN(生成ADN之選擇性：78.9%)。

比較實施例A

於5毫升THF中加入0.296克(0.84毫莫耳)亞磷酸對三甲苯酯及0.040克(0.14毫莫耳) Ni(COD)_2 。將THF在真空中蒸發。於殘餘物中加入5毫升3PN及20毫克 ZnCl_2 。在30毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下，以HCN處理混合物1小時。GC分析顯示37.5% ADN、8.4% MGN及1.3% ESN(生成ADN之選擇性：79.4%)。

比較實施例B

於5毫升3PN中加入0.099克(0.28毫莫耳)亞磷酸對三甲苯酯及0.205克(0.14毫莫耳)肆(亞磷酸對三甲苯酯)鎳。在12立方公分/分鐘之氮流率下，以HCN處理混合物。於反應1小時後，GC分析顯示26.5% ADN、5.9% MGN及0.8% ESN(生成ADN之選擇性：79.8%)。於反應2小時後，GC分析顯示27.6% ADN、6.1% MGN、0.9% ESN(PN至DN之總轉化率：34.6%；生成ADN之選擇性：79.8%)。

比較實施例C

重覆比較實施例B：24.6% ADN、5.8% MGN、0.9%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(29)

ESN與PN至DN之31.2%轉化率及78.7%之生成ADN之選擇性。

比較實施例D

將296毫克之亞磷酸對三甲苯酯及40毫克之 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 溶解於5毫升之THF。經由真空蒸發移除溶劑。於殘餘物中加入5毫升3PN及20毫克 ZnCl_2 。在12毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下，以HCN處理混合物2小時。GC分析顯示22.7% ADN、5.1% MGN、及0.8% ESN(生成ADN之選擇性：79.4%)。

比較實施例E

於5毫升3PN中加入0.306克(0.89毫莫耳)亞磷酸對三甲苯酯及0.115克(0.14毫莫耳)(oTTP) 2Ni (仲乙基)(oTTP=亞磷酸鄰三甲苯酯)及0.020克 ZnCl_2 。在30毫升/分鐘之氮流率在 70°C 下，以HCN處理混合物1小時。GC分析顯示28.6% ADN、5.9% MGN及0.9% ESN(生成ADN之選擇性：80.7%；PN至DN之總轉化率：35.4%)。

雖然在前述說明中已說明本發明之特定具體實施例，然而熟悉技術人士當明瞭本發明可不離開發明之精神或基本特質而作各種修改、替代及配置。關於本發明之範圍，應參照隨附之申請專利範圍，而非先前之說明書。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 氫氰化方法及其所用多齒亞磷酸鹽配體與鎳觸媒之組合物)

一種使烯系雙鍵不與分子中之任何其他不飽和基團共軛之脂族單烯系不飽和化合物氫氰化之方法，此方法在路易斯酸促進劑之存在下使用包含零價鎳及多齒亞磷酸鹽配體之觸媒組合物。

英文發明摘要 (發明之名稱： HYDROCYANATION PROCESSES AND MULTIDENTATE PHOSPHITE LIGAND AND NICKEL CATALYST COMPOSITIONS THEREFOR)

A process for hydrocyanation of an aliphatic monoethylenically unsaturated compound, in which the ethylenic double bond is not conjugated to any other unsaturated group in the molecule, which process uses a catalyst composition comprising a zero-valent nickel and a multidentate phosphite ligand in the presence of a Lewis acid promoter.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

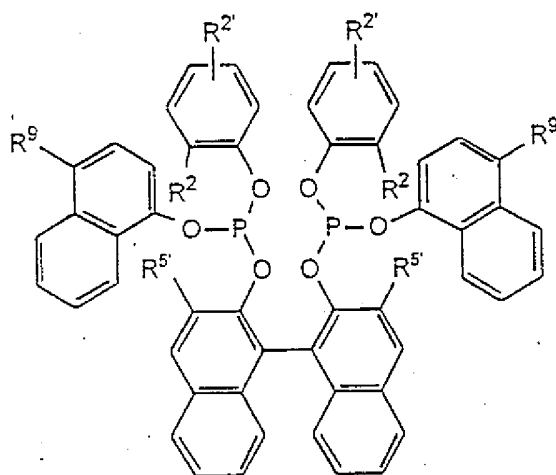
裝

訂

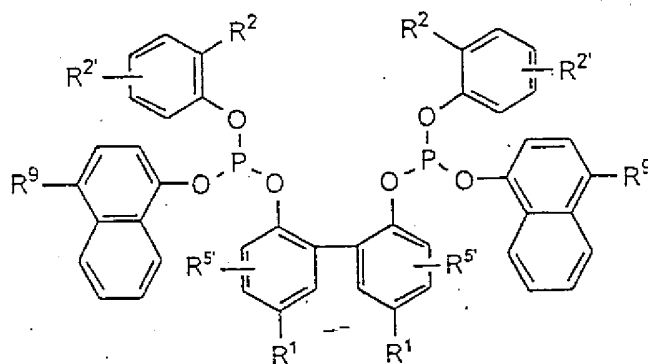
線

六、申請專利範圍

1. 一種氫氰化方法，其包括使無環、脂族、單烯系不飽和化合物，其中烯系雙鍵不與分子中之任何其他烯烴基團共軛，與HCN之來源，在包含路易士酸、零價鎳、及至少一種選自由以下化學式I、II、III、IV、V、VI、VII及VIII所表示之群之多齒亞磷酸鹽配體之觸媒前身組合物之存在下反應：



化學式 I



化學式 II

001

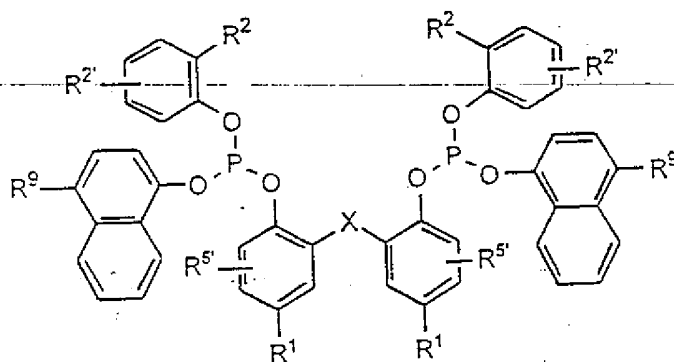
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

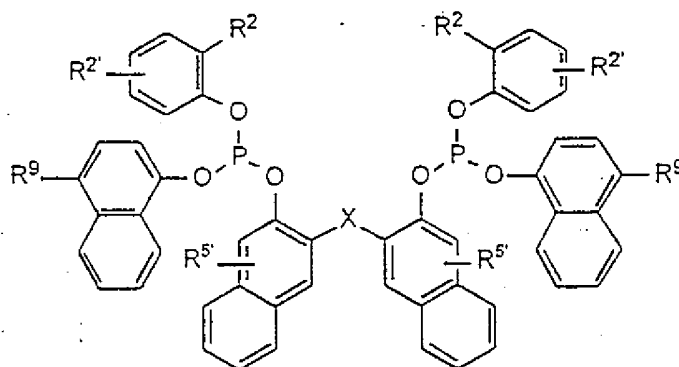
訂

號

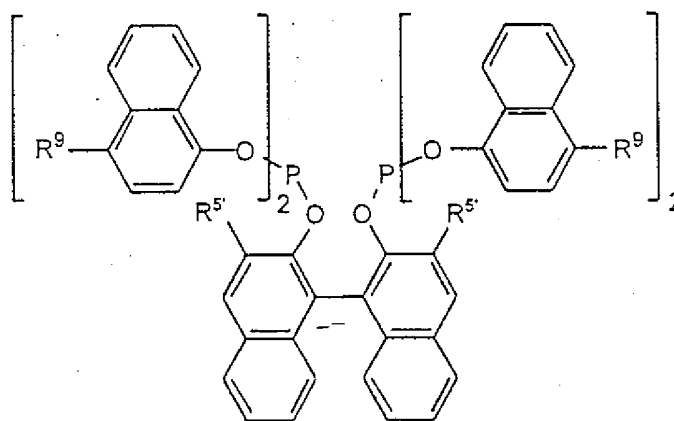
六、申請專利範圍



化學式 III



化學式 IV



化學式 V

007

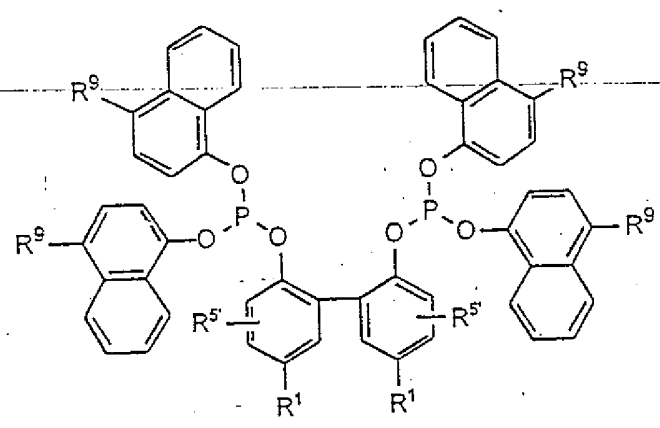
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

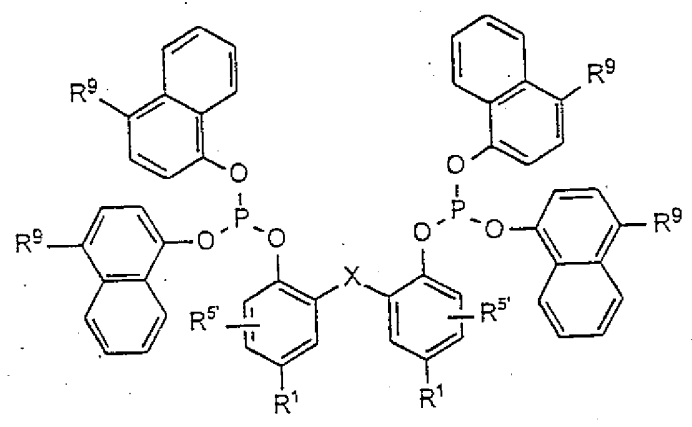
訂

線

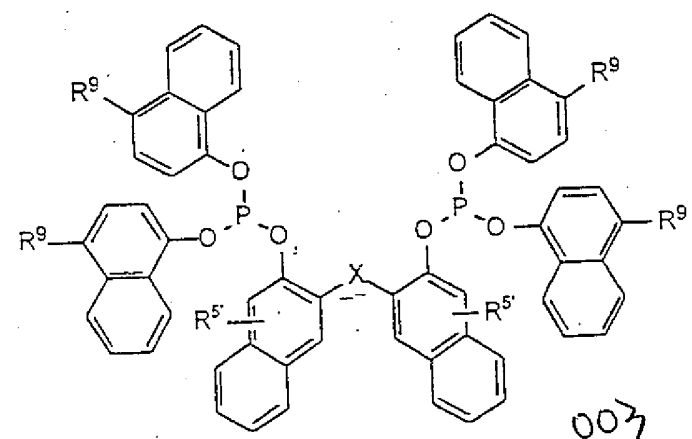
六、申請專利範圍



化學式 VI



化學式 VII



化學式 VIII

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

其中

各 R^1 分別為H，鹵素，1至12個碳原子之第一、第二、或第三烴基， OR^3 ，其中 R^3 為 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 為 C_1 至 C_{12} 烷基、或芳基；

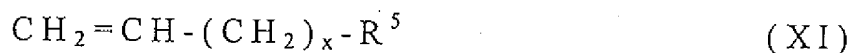
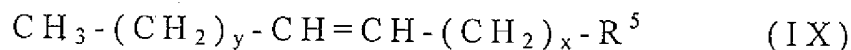
各 R^2 及 $R^{2'}$ 分別為H，鹵素，1至12個碳原子之第一、第二或第三烴基， OR^3 ，其中 R^3 為 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 為 C_1 至 C_{12} 烷基、或芳基；當 $R^{2'}$ 不為氫時， $R^{2'}$ 不可為氧之鄰位；

各 R^5 分別為H，鹵素，1至12個碳原子之第一、第二或第三烴基， OR^3 ，其中 R^3 為 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 為 C_1 至 C_{12} 烷基、或芳基；

各 R^9 分別為H，鹵素，1至12個碳原子之第一、第二或第三烴基， OR^3 ，其中 R^3 為 C_1 至 C_{12} 烷基，或 $CO_2R^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 為 C_1 至 C_{12} 烷基、或芳基；及

各X分別為O或 $CH(R^{4'})$ ，其中 $R^{4'}$ 為H、芳基、或 C_1 至 C_{12} 烷基。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該起始烯系不飽和化合物係選自由以下化學式IX及XI之化合物所組成之群：



其中

R^5 為H、CN、 $CO_2R^{3'}$ 、或全氟烷基；

y為0至12之整數；

當 R^5 為H、 $CO_2R^{3'}$ 、或全氟烷基時，x為0至12之整

裝

訂

紙

六、申請專利範圍

數；

當 R^5 為CN時， x 為1至12之整數；及

$R^{3'}$ 為 C_1 至 C_{12} 烷基、或芳基。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該起始單烯系不飽和化合物係選自由3-戊烯腈、4-戊烯腈；2-、3-、及4-戊烯酸烷酯，及 $C_zF_{2z+1}CH=CH_2$ 所組成之群，其中 z 為1至12之整數。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該起始單烯系不飽和化合物係為3-戊烯腈或4-戊烯腈。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其係在 -25°C 至 200°C 之溫度，及在50.6至1013 kPa之壓力下進行。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其係在大氣壓力及 0°C 至 150°C 之溫度下進行。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該路易斯酸係選自由無機或有機金屬化合物所組成之群，其中陽離子係選自鈦、鈦、鈦、鈦、鈦、鐵、鈦、銅、鋅、硼、鋁、鈦、鈦、鈦、鈦、鈦及鈦。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該路易斯酸係選自由 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $Cu(O_3SCF_3)_2$ 、 $CoCl_2$ 、 CoI_2 、 FeI_2 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_2$ (四氫呋喃) $_2$ 、 $TiCl_4$ (四氫呋喃) $_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 、 $ClTi(OiPr)_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $ScCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $(C_8H_{17})AlCl_2$ 、 $(C_8H_{17})_2AlCl$ 、(異- C_4H_9) $_2AlCl$ 、(苯基) $_2AlCl$ 、苯基 $AlCl_2$ 、 $ReCl_5$ 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

六、申請專利範圍

ZrCl_4 、 NbCl_5 、 VCl_3 、 CrCl_2 、 MoCl_5 、 YCl_3 、
 CdCl_2 、 LaCl_3 、 $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ 、
 SmCl_3 、 TaCl_5 、 CdCl_2 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、及 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$
所組成之群，其中 $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ 、或
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線