

五、發明說明 (1)

本發明係關於新穎之含有 α -重氮- β -酮基酯單元及磷酸酯單元之多官能化合物，亦關於其製法及其用作輻射-敏感性混合物中之光活性成分之用途。

適合以高能量UV輻射照射之含有光活性重氮衍生物之輻射-敏感性混合物業於文獻中記載一段時間。

US-A 4,339,522揭示出含有 Meldrum's 酸之重氮衍生物作為光活性化合物之正性操作輻射-敏感性混合物，此種化合物據說係適合曝曬於 200至 300nm之間之高能量UV輻射線。但於使用這些混合物時，很明顯地，該光活性化合物在實際應用時常採用之提高之處理溫度下會滲出；該輻射-敏感性混合物將失去其原有活性，因而不可能有可再製之架構。

EP-A 0 198 674及 0 262 864、JP-A 01/106 034、US-A 4,622,283及 US-A 1 004 359提供作為所述類型之輻射-敏感性混合物之光活性化合物之 2-重氮-環己烷-1,3-二酮或-環戊烷-1,3-二酮衍生物，這些化合物具有較低之揮發性，但視其存在之取代型式而定，其於輻射-敏感性混合物中卻顯示出較差之相容性。此點特別是當藉由光活性化合物晶析出或藉由其於適用之溶劑中之不溶解性或藉由利用相分離產生之塗覆不均勻性以乾燥覆蓋物時尤其明顯。

其他於深UV範圍中呈敏感之正性操作光活性化合

五、發明說明 (二)

物乃揭示於 EP-A 0 129 694 及 US-A 4,735,885 中，於這些文件中敘述之化合物乃具有下列缺點：於曝曬時由其產生之碳質瀝青在基塊中不具有適當之安定性以供形成羧酸，此點將導致顯像劑中曝曬及未曝曬區之間產生不適當之溶解度差異，且因而導致未曝曬區之不欲之高移除速率。此種現象之一種可能解釋乃由 C. G. Willson 等人於 SPIE，第 771 冊，"Advances in Resist Technology and Processing IV"，2 (1987) 中提出。

EP-A 0 195 986 因此提議 α - 磷醯基 - 取代之重氮羰基化合物作為光活性化合物，因為其具有較高之碳質瀝青安定性，但實際上，此等化合物將可能無法廣泛使用，因為可能用作塗料 (doping) 之原子，例如存在於這些化合物中之磷，於操作過程中必須極度小心地被排除掉。

H. Sugiyama, K. Ebata, A. Mizushima 及 K. Naito 在其論文 "Positive Excimer Laser Resist Prepared with Aliphatic Diazoketones" [SPIE Proc., 920, 51 (1988)] 中介紹新穎之 α - 重氮乙醯醋酸酯，其係用作正性操作之輻射 - 敏感性混合物 (特別是用於深 UV 範圍者) 中之光活性化合物。由於這些是乙醯醋酸之衍生物，相對於酯基之 β 位置處之酮基係直接地毗鄰一末端甲基。

五、發明說明 (3)

於 EP-A 0 319 325 及 DE-A 38 41 571 中，乙醯醋酸之重氮衍生物亦被用作深 UV 範圍 ($< 300 \text{ nm}$) 內之輻射 - 敏感性成分，含有該化合物作為光活性成分之輻射 - 敏感性混合物具有良好之漂白性質，但其有關影像改變之性質則不佳。

於 JP-A 01/080 944 中使用之脂族雙(羰基)重氮甲烷類具有不適當之熱安定性，此點正係此種化合物於實際上根本很難被利用之原因；對於 JP-A 63/253 938、01/106 036 及 01/010 237 所申請專利之雙(羰基)重氮甲烷類而言，由於乙醯醋酸之衍生物，亦有相同之情形。

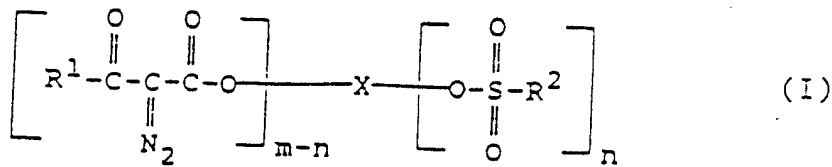
因此，本發明之目的即在於提供在深 UV 範圍內具有高敏感性、不具前述諸項缺點之光活性化合物，且特別可作為輻射 - 敏感性混合物中之成分並提供一種允許塗覆物之曝曬及未曝曬區之間的良好區別之塗覆物。再者，該化合物應易與實際應用時廣範圍之聚合物相容，不會由輻射 - 敏感性混合物中滲出且具有高度之熱安定性與實用之光敏感性。

此目的乃藉由式 I 之含有 α - 重氮 - β - 酮基酯單元與磺酸酯單元之多官能化合物予以達成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (4)



式中

R^1 及 R^2 各自獨立地為一具有 4 至 20 個碳原子之脂族、環脂族、芳脂族或芳族基，其各 CH_2 基可被氧或硫原子或被 N 或 NH 基置換及 / 或含有酮基，

X 為一具有 2 至 22 個碳原子之脂族、環脂族、碳環系、雜環系或芳脂族基，其各 CH_2 基可被氧或硫原子或被下列基團取代： $-\text{NR}^3-$ ， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ， $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3-$ ， $-\text{C}(\text{O})-\text{N}-$ ， $-\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^4-$ ， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3-$ ， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-$ 或， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 或者 CH 基可被 $-\text{N}-$ 置換，其中

R^3 及 R^4 各自獨立地為氫或一脂族、碳環系或芳脂族基，

m 為 3 至 8 之整數，且

n 為 1 至 3 之整數。

於一較佳之範疇中， R^3 及 R^4 為氫、 $(\text{C}_1 - \text{C}_3)$ 烷基、 $(\text{C}_6 - \text{C}_{12})$ 芳基或 $(\text{C}_6 - \text{C}_{11})$ 芳烷基，同樣地，該等基團—尤其是芳基或芳烷基—之環上可經 $(\text{C}_1 - \text{C}_3)$ 烷基、 $(\text{C}_1 - \text{C}_3)$ 烷氧基、鹵素（尤其是氯或溴）或胺基（尤其是一級或二級胺）取代。

R^3 及 R^4 特別宜為氫或 $(\text{C}_1 - \text{C}_3)$ 烷基，尤其是氫。

五、發明說明 (5)

若需要， R^1 、 R^2 及 X 可被（特別是）（ $C_1 - C_3$ ）烷基（ $C_1 - C_3$ ）烷氧基、鹵素（尤其是氯或溴）、膦基、氨基或硝基取代。較佳之 R^1 、 R^2 及 X 基為該等經（ $C_1 - C_3$ ）烷基或（ $C_1 - C_3$ ）烷氧基取代者，特別是當 R^1 及 X 為烷基或仲烷基時，未經取代之衍生物為較佳；但相反地，若 R^2 為烷基時，則經取代之衍生物為較佳。

脂族基 R^1 可為直鏈或分支狀，此處該鏈成員之數目宜為4至10個，尤其是4至8個。這些包括特別佳之純碳鏈及經置換之鏈（其中 CH_2 基係經氧原子或 $-NH-$ 基置換及/或酮基乃存在）其亦可為醚、酮、酯、醯胺或醯亞胺基，如：氨基甲酸之酯類。於純脂族基 R^1 中，醚基特別適宜為每一個 R^1 基產生兩次。若 R^1 為一純的（尤其是直鏈狀）碳鏈，則無限制碳數目之必要；其絕對可使用高達20個碳原子之脂族基，但雖然如此，仍以第三丁基為特別佳。

若 R^1 為一環脂族基，環原子之數目宜為4、5、6或12，尤其是4、5、或6；其中以未經取代者為特別佳，例子為環丁基、環戊基及環己基，而以環己基為特別佳。

若 R^1 為一芳脂族基，則該基之脂基部分之成員數目為2至11，尤其是2至5。若該脂基部分為一純碳鏈，則其碳原子數目宜為1或2；若 CH_2 基係經氧原子置換

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (6)

，這些可於 R^1 基之芳基與脂基部分之間成為橋鍵成員，但亦可位於脂基本身。在兩種情況中，於該基之脂基部分中作為鍵成員之碳原子總剩餘量特別宜為 1 或 2 個，當有 2 個碳原子作為鍵成員時，醚系氧原子則以直接毗鄰該兩個 CH_2 基之方式安排。特定之芳脂族基之例為：苄基、苯氧甲基及苄氧甲基。此外，若芳脂族基 R^1 之脂基部分中另一 CH_2 基被雜原子置換及 / 或該部分經取代，則該脂基部分之鍵成員總數為 3 至 5；其包括經由脂基鍵接之苯基或苄基，以及氨基甲酸之苄基或苯基酯。但脂基部分亦可為芳族二羧酸之醯亞胺基，此類基團之芳基部分包括（特別是）6 個碳原子。若該芳脂族基之芳基部分係直接毗鄰酮基鍵接（即形成一伸芳基），則其中存在之脂基部分則無需限制其存在碳原子之最少數量。

芳族基 R^1 宜不包含雜原子（如：氧）於其環系，若 R^1 為芳族基，其宜含有 6 至 12 個碳原子，尤其是 6 個碳原子，亦即其係一苯基，但芳族基 R^1 通常較不佳。

總之，特別佳之 R^1 基為第三丁基、正己基、壬基、十八烷基、2,5-二噁己基、環戊基、環己基、苄基、苯氧甲基及苄氧甲基，而以第三丁基、苯氧甲基及環己基為尤其佳。

脂族基 R^2 可為直鏈或分支狀，此處鍵成員之數目宜

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (7)

為 1 至 8 個，尤其是 2 至 6 個，這些包括純的碳鏈與經取代之鏈（其中 CH_2 基業經氧原子或 $-\text{NH}-$ 基予以置換及 / 或含有酮基），包括醚、酮、酯、醯胺或醯亞胺基。於純的脂族基 R^2 中，以分支狀碳鏈較佳，但沒有必要限制碳原子之數目，含有 8 個以上碳原子之脂族基絕對可行，但雖如此，仍以異丙基及第三丁基為較佳。

若 R^2 為一環脂族基，環成員之數目宜為 4、5、6 或 12，尤其是 5 或 6，而以未經取代者為較佳，但無論如何，整體上環脂族基 R^2 較不佳。

若 R^2 為一芳脂族基，則其脂基部分之成員數目為 2 至 11；尤其是 2 至 5；若該芳脂族基為一純的碳鏈，則碳原子之數目宜為 1。若 CH_2 基係經氧原子置換，其可作為介於 R^2 基之芳基與脂基間以及脂基內部的橋接成員；於兩種情況下，此基之脂基部分中作為鏈成員的碳原子剩餘總數特別適宜為 1 或 2。該芳脂族基 R^2 之芳基部分含有（特別是）6 個碳原子。

芳族基 R^2 可含有雜原子，如：硫或氧，於其環系中，這些基團宜經取代。當 R^2 為一芳族基時，其宜含有 6 至 12 個碳原子，尤其是 6 個碳原子，亦即為苯基。芳族基團之 R^2 為特別適宜，若芳族基 R^2 係經取代，取代基宜為烷基、烷氧基、鹵素、膦基或硝基，但胺基及醯胺基亦可作為取代基；關於取代基之數目及取代方式並無限

五、發明說明 (8)

制。

總之，特別佳之 R^2 基為：低級烷基 ($C_1 - C_4$)，如：異丙基及第三丁基，若需要，其可經鹵原子取代，以及芳基。尤其佳者為第 4 位置經下列取代基取代之苯基：甲基、第三丁基、三氟甲基、溴或氟基。

X 為一脂族或環脂族基，其可為飽和或未飽和，或為一具有 2 至 22 個碳原子（尤其具有 2 至 17 個碳原子）之碳環系、雜環系或芳脂族基。此外，於這些基團中，至少一個 CH_2 基可被雜原子（如：氧、硫）或下列基團如： $-NR^3-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-NR^3-$ 、 $-C(O)-N-$ 、 $-NR^3-C(O)-NR^4-$ 、 $-O-C(O)-NR^3-$ 、 $-O-C(O)-N-$ 或 $-O-C(O)-O-$ 予以置換，或 CH 基可被 $-N-$ 置換。特別佳之脂族或芳脂族基為該等最多兩個 CH_2 基經上述基團中之一種所置換者，若 CH_2 基係經雜原子置換，則其最大數量較適宜者可達到 5，尤其是 3；若所有的 CH_2 基被置換則特別適宜被一種類型之雜原子置換。

未經取代之飽和或未飽和之脂族基 X 宜含有最多 6 個碳原子，未飽和之脂族基 X 特別是包括該等 CH_2 或 CH 基未被雜原子或上述基團予以置換者。於其特別範例中，其含有最多一個 $C-C$ 多鍵；於此類基團中之鍵成員數目特別宜為 4，而該等基團 X 宜為三價者。

當脂族基 X 中之 CH_2 基係經雜原子予以置換時，這

五、發明說明 (9)

些基宜被分別具有至少兩個 CH_2 基之伸烷基包圍；若硫為該脂族基 X 中之雜原子，則每一基團特別適宜只有一次置換；其特別是被分別具有至多三個 CH_2 基之烷基包圍。若氧係作為該脂族基中之雜原子，則每一基團可發生較多次之置換，尤其是 2 至 4 次，在此種情況下，含有兩個氧原子之伸烷基含有至少三個 CH_2 基。

若未經取代之脂族基之碳原子數目大於 3，該伸烷基特別宜為分支狀異構物型式，而以第三丁基及第三戊基為特別佳。

X 基亦可包含烷基，尤其是第三丁基或第三戊基，其係經由雜原子鍵接或以上述基團置換其 CH_2 基；若這些基團係二價以上，此點為特別佳。

若第三丁基或第三戊基為三價，則 m 至少為 3。m = 4 時，則宜為由二價之第三戊基或第三丁基於 X 基中產生兩次。

m = 6 時，宜由兩個三價基團（第三丁基或第三戊基）或三個兩價丙基於 X 基中產生。m = 8 可由，例如，4 個二價基或兩個三價基與一個二價基合併之方式完成。

X 基之價數超過兩個時，亦可藉超過兩價之雜原子之存在予以完成：若脂基 X 中之一個 CH 基係被 $-\text{N}-$ 置換，則 m 值可為 3；若兩個 CH 基係被 $-\text{N}-$ 置換，則 m 最多

五、發明說明 (10)

可達 4。

於所有的 X 基中之 CH 基被 -N- 置換之情況中，CH₂ 基宜未經任何雜原子或上述之基團取代。於氮雜原子及鍵接至 X 基之式 I 基團間的 CH₂ 基數目至少為 2，尤其是 2。

純的（即未經取代的）環脂族基並不適宜作為 X 基的改變體，環脂基之一特定例子為（特別是）環己基，但無論如何，其可經取代，尤其是被羥基及 / 或烷基或伸烷基取代，其價數宜受到環脂基上伸烷基之數目加以決定。尤其特別佳者為帶有四個亞甲基作為取代基之環己基，其確保 α -重氮- β -酮基酯單元及磷酸酯單元之鍵接如同式 I（ $m = 5$ ）中者。

作為 X 基之改變體之環脂基較常為環脂基與一鏈狀脂基之合併型式，於這種情況下，該環脂基之 CH₂ 基宜未受雜原子或前述之基團所置換。

一項例外為含有三羧醯胺單元之六員環（雜環系環），其中經由醯胺基之氮上的伸乙基發生式 I 之 α -重氮- β -酮基酯單元與磷酸酯單元偶合之現象，因此 m 為 3 且 n 為 1。

但是，若 X 為一純的環脂基與一或多個具有 2 或更多碳原子之鏈狀脂基合併，則該環脂基係（特別是）直接毗鄰一 CH₂ 基（其業經上述雜原子或基團中之一所置

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (II)

換)。特別佳之改變體為其中環脂基係直接毗鄰一氮原

子，特別是基團 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 及 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 。在此種情況下，較佳之環脂基部分為環己基，其可為單價或雙價，後者宜於位置 1, 4 處。於兩種情況下，基團

$-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 之游離價之一鍵接至根據式 I 之 α -重氮- β -酮基酯單元與磷酸酯單元之作用係由一具有至少兩個 CH_2 單元之伸烷基進行。若為

$-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 基，則連接基宜為伸第三丁基；若為

$-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 基（亦即所討論之連接方式係經由此基之氧原子進行），則所採用之連接基宜為一伸乙基。

如果 X 基之改變體係一芳脂族基，則該芳基部分（尤其是苯基，或若為雙價者則為伸苯基）可經由一氮原子或氧原子鍵接；但此處仍以氮原子為較佳—若兩種原子可供選擇的話。芳基部分係直接經由一氧原子鍵接之例為一醚系氧原子經由一伸乙基鍵接至 α -重氮- β -酮基酯單元及 / 或磷酸酯單元。此處之芳基（尤其是當單

價時）亦可經由 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 基之酮基鍵接；在此種情況下

五、發明說明 (12)

下，該氮原子攜有（特別是）一伸乙基。

若芳脂族基 X 存在時，則經由基團 $\begin{matrix} O \\ || \\ -NH-C-NH- \end{matrix}$ 或

$\begin{matrix} O \\ || \\ -O-C-NH- \end{matrix}$ 之氮原子以取代一 CH_2 基之方式鍵接之 X 基的脂基部分特別宜為一伸第三丁基或伸乙基；若該脂基部分係經由氧原子鍵接，則其特別宜為一伸乙基。

伸乙基經由上述基團之氧原子以取代 X 基中之一 CH_2 基方式鍵接之較佳例，在伸乙基及高級脂基（尤其是含有 3 個碳原子以上之碳鏈）係經由氮原子鍵接時，通常亦可轉變為脂族基；而以伸第三丁基為較佳。

於芳脂族及脂族基 X 中，宜最多兩個 CH_2 基係被基

團（例如） $\begin{matrix} O \\ || \\ -NH-C-NH- \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} O \\ || \\ -O-C-NH- \end{matrix}$ 予以置換。於特

別佳之例子中，基團 $\begin{matrix} O \\ || \\ -C- \end{matrix}$ 作為 CH 基之置換物於 X 基中只發生一次。

於上述 R^1 、 R^2 及 X 基團之改變體中，m 宜為 3 至 8 之整數且 n 為 1 至 3 之整數。

m 尤其宜為 3 至 6 之整數，而 n 則特別宜為 1 或 2

具上述詳細特徵之本發明式 I 多官能化合物乃極適

（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

五、發明說明 (14)

10倍) 含量之適合溶劑 (視混合物而定) 中, 並將該溶液冷卻至 -15°C 至 $+15^{\circ}\text{C}$ (宜為 -5°C 至 $+5^{\circ}\text{C}$) 之間。適合之溶劑為醇類, 如: 甲醇及乙醇, 醇醚類, 如: 乙二醇單甲基醚, 氯化烴類, 如: 二氯甲烷及三氯甲烷, 或宜為脂族腈類, 如: 乙腈, 或這些溶劑之混合物。特別佳之溶劑為沸點為 30°C 至 140°C 者。本發明之實際反應可藉三種方式進行。

方式 A:

以 1 至 1.3 倍過量 - 視經活化之仲甲基數量而定 - 之重氮移轉試劑處理該冷卻之溶液。適合之移轉試劑為 (特別是) 芳族及脂族之磺醯基疊氮化物, 如: 甲磺醯基疊氮化物、4-羧苯磺醯基疊氮化物、2-萘磺醯基疊氮化物或甲磺醯基疊氮化物。然後將等莫耳量 (以磺醯基疊氮化物為準) 之鹼 (宜為三級胺) 加入該溶液中, 在此項操作中, 該混合物之溫度必須保持恆定。較佳胺類之例為三乙胺、三異丙胺或重氮二環 [2 . 2 . 2 .] 辛烷, 以採用三乙胺作為鹼為特別佳。所獲得之混合物乃於預定之溫度下攪拌 5 至 50 分鐘, 宜為 10 至 15 分鐘, 接著暖至室溫並再攪拌 1 至 24 小時, 宜為 2 至 4 小時。視採用之磺醯基疊氮化物之類型而定, 可沈澱出生成之磺醯基醯胺, 因此當反應完全時, 若需要, 可將其濾出。

五、發明說明 (15)

方式 B :

作為方式 A 之另一選擇，可將磺醯基疊氮化物加入式 II 之 β -酮基酯 / 磺酸酯，並於上述條件下，在保持溫度下，先加入胺。

方式 C :

無論如何，經修飾之方式 A 經證明為特別佳，其中式 II 之 β -酮基酯 / 磺酸酯之溶液乃先以僅僅 0.7 至 0.9 倍過量 - 視欲反應之經活化伸甲基之數目而定 - 之磺醯基疊氮化物（宜為甲苯磺醯基疊氮化物）處理，然後於保持預定之溫度下加入所有的胺，接著攪拌該混合物，若需要並暖至室溫。約 10 至 120 分鐘之後，層析法已測不到甲苯磺醯基疊氮化物；然後，若需要，再冷卻該混合物，且此次以 0.6 至 0.1 倍過量之 4-羧基磺醯基疊氮化物處理，使磺醯基疊氮化物之總過量數相當於方式 A 者。藉由此種方式製得之粗產物具有高純度。

由方式 A 至 C 所獲得之混合物乃經去除溶劑及過量之試劑，並溶取於惰性，水 - 不混溶之溶劑中，尤其是二氯甲烷或二乙醚。以 5 至 25% 強之氫氧化鉀溶液洗滌該混合物兩次以移除磺醯基疊氮化物殘餘物，並接著以水洗滌至呈中性，以適合之乾燥劑乾燥之並再次趨除溶劑。剩餘之殘餘物含有（特別是採用方式 C 時）相當純的式 I α -重氮- β -酮基酯 / 磺酸酯，其可藉已知方法，如

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (16)

：結晶作用或層析法，予以完成處理。

須供轉變為本發明式 I 之含有 α -重氮- β -酮基單元及磷酸酯單元之多官能化合物之式 II β -酮基酯/磷酸酯可藉多種由文獻獲知之方式製得：

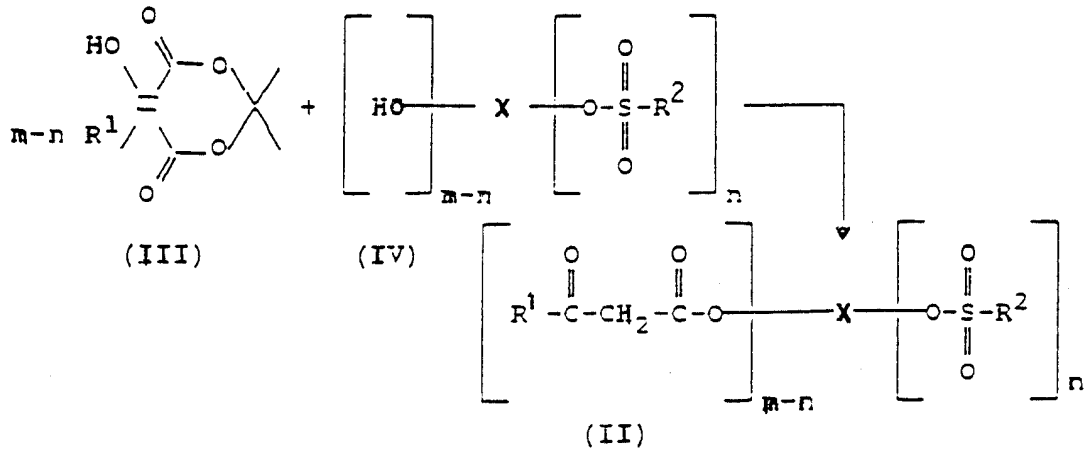
1. 根據方案 2，單官能之式 III 5-醯基 -2,2-二烷基 -1, -1,3-二噁烷 -4,6-二酮 (Meldrum's 酸之 5-醯基衍生物) 與式 IV 之多羥基醇磷酸酯反應形成多官能之式 II β -酮基酯/磷酸酯。式 III 之 Meldrum's 酸之 5-醯基衍生物之製備及其轉變為 β -酮基酯類之反應係單官能化合物技藝所已知者，且可藉，例如，類似 Y. Oikawa 等人於 J. Org. Chem., 43, 2087 (1987) 所揭示之步驟，藉由氯化物酸與 Meldrum's 酸反應而進行，或以類似 P. Houghton 及 D. J. Lapham 於 Synthesis, 1982, 451 頁起所述之步驟而進行。轉變為根據上述文獻之多官能 β -酮基酯之反應例子亦可於德國專利申請案 P 39 00 735.9 及 P 39 00 736.7 (非 '前優先權公告案' (pre-priority publication)) 中發現，其產物係以其烯醇型式分離出。

方案 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

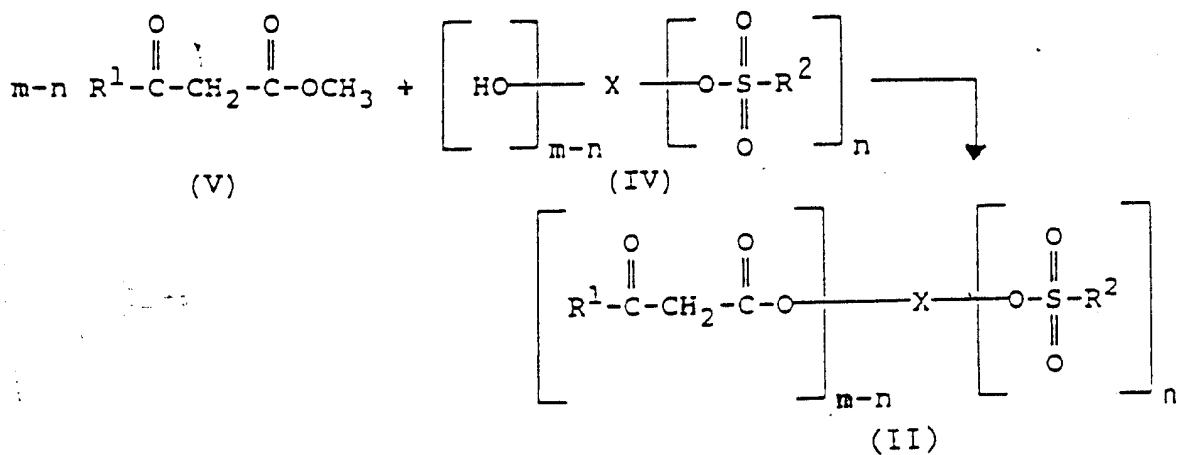
裝
訂
線

五、發明說明 (17)



2. 根據方案 3，單官能之 β - 酮基酯（宜為式 V 之甲酯或乙酯）與式 IV 之多羟基醇 / 磷酸酯反應形成多官能之式 II β - 酮基酯。供製備單官能之 β - 酮基酯類之酯基移轉反應係已知的且由 A. R. Bader 等人述於 J. Am. Chem. Soc., 73, 4195 頁起, (1951)。

方案 3



於方案 2 之反應式中，式 III 之 Meldrum's 酸的特定

(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

五、發明說明 (18)

5-醯基衍生物係藉由所需反應程度之需要量之式 IV 特定多官能醇磷酸酯予以處理，該混合物接著係溶於 5 至 20 倍（宜為 10 倍）量之溶劑（不會與醇類或 Meldrum's 酸反應者）中，如：丙酮或乙基甲基酮，或醚類，如：

1,2-二甲氧乙烷，或二噁烷，若需要可伴隨加熱處理。

該澄清溶液係經加熱至 60 至 120°C，宜為 80 至 100°C。

該反應之起始可由劇烈之二氧化碳釋放作用窺知。該混合物係於預定之溫度下攪拌約 1 至 6 小時，宜為 2 至 3 小時，直至 CO₂ 釋放現象停止。

接著於真空中移除溶劑，雖然特定之式 II β-酮基酯／磷酸酯係以高純度方式製得，其產物（若需要）可藉此方面技藝已知之方法進一步純化。

特別適合之式 III Meldrum's 酸之 5-醯基衍生物為該等式中 R¹ 為環丁基、丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、庚基、辛基、壬基、金剛烷基或具有至多約 22 個碳原子之高級烷基、若需要，其可再經烷基、烷氧烷基、芳基、烷氧芳基、芳氧芳基、鹵素原子或其他多官能基取代，如：經末端酸酯官能基取代，或其中各個 CH₂ 基可被氧或硫原子或如下之基團所置換：-C(O)-O-

、 -C(O)-NR³- 、 -NR³-C(O)-NR⁴-、 -O-C(O)-NR³-

、 -O-C(O)-O- 或 -NR³- ，其中 R³ 及 R⁴ 之定義如上。

特別佳之 R¹ 基為：2-苯乙基、第三丁基、正己基、

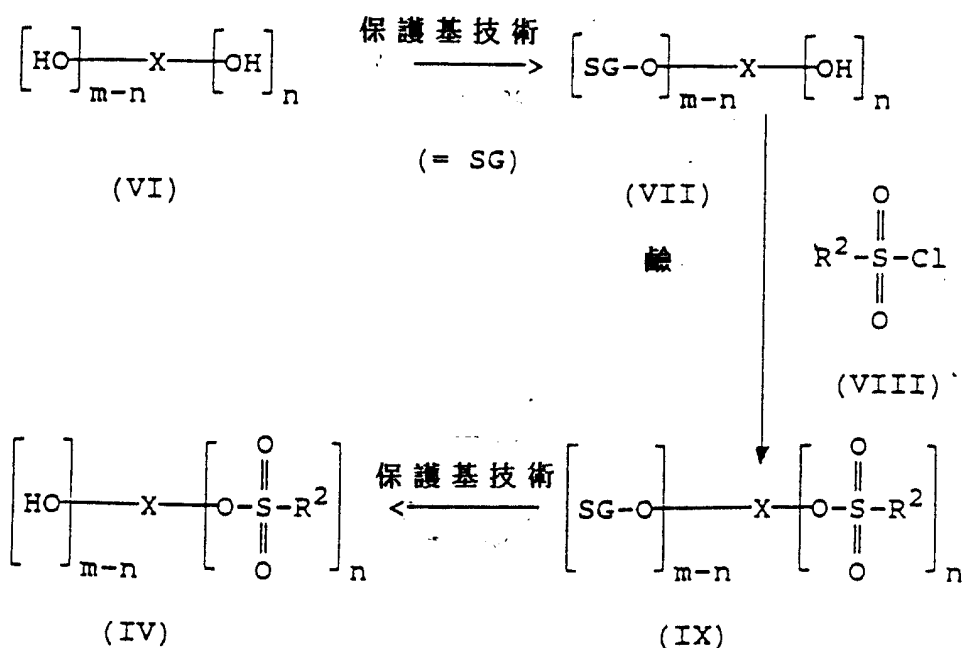
五、發明說明 (19)

2,5-二噁己基、環戊基、環己基、苄基、苯氧甲基及壬基，而以第三丁基、環己基及苯氧甲基為尤其佳。

於方案2之反應中必須之式IV醇磺酸酯類可藉多種文獻中已知之步驟製得：

1) 相對於方案4，式IV多官能醇類之反應係藉由適當之試劑進行以生成式VII之經部分保護之醇類。其仍為游離之(諸)經基係與式VII之磺醯氯在鹼之存在下反應生成式IX之經保護醇磺酸酯類，去除所有存在之保護基後可得式IV之多官能醇磺酸酯類。該保護基技術乃詳述於 T. W. Greene 之 'Protective Groups in Organic Synthesis'，第1版，第10-113頁，Wiley & Sons, New York, 1981，並參考各種實例。

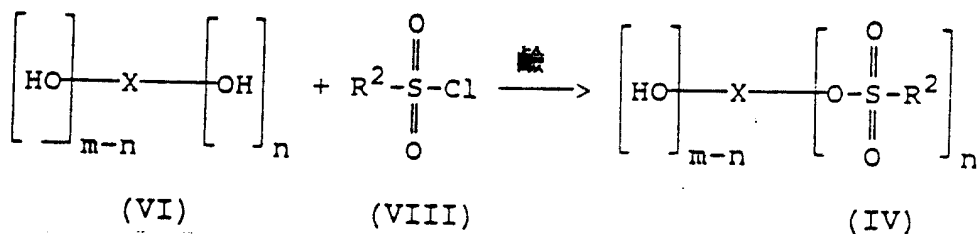
方案4



五、發明說明 (20)

2) 根據方案 5，式 IV 之多羟基醇與所需量之式 VII 單官能磷醯氯之反應以生成單 - (m = 3、4 或 5)、雙 - (m = 6 或 8) 及三官能 (m = 8) 之磷酸酯類及 / 或各種含磷酸酯之式 IV 醇類之異構混合物。由醇類製備磷酸酯類係單官能化合物技藝所已知的，且係詳述於，例如，E. Schaumann 之 'Methoden der organischen Chemie' (有機化學之方法) (Houben-Weyl-Müller, Eds.)，第 4 版，第 6 / 1b 冊，第 874 頁，Thieme-Verlag, Stuttgart, 1984，以及此處提及之文獻。

方案 5



於根據方案 5 之反應式中，該特定之式 VI 多官能醇係經所需轉化程度之需要量之適合保護基試劑以及催化量之酸予以處理，形成式 VII 之經部分保護之醇類。所採用之保護基試劑之類別及使用量乃視式 VI 多官能醇類之結構而定；該酸及選用之反應條件則視採用之保護基試劑而定。由於鹼係供形成式 IX 經保護磷酸酯時去質子之用，該式 VII 之經保護醇類必須是對鹼呈穩定者。醇類與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (21)

保護基 - 生成試劑之反應產物為 (特別是) 經取代之甲酯與乙酯類、矽烷基醚類、酯類、碳酸酯類、環狀縮醛類及縮酮類與環狀鄰 - 酯類。對含有 1,2- 或 1,3- 羥基之式 VI 醇類而言, 環狀縮醛類與縮酮類及鄰 - 酯類係可行的。凡導致環狀縮醛類生成之試劑皆為適合的, 尤其宜為乙醯 - (仲異丙基 -) 保護之 1,2- 及 1,3- 醇類。

乙醯化物 (Acetonides) (1,2- 或 1,3-O, O - 仲異丙基縮醛類) 可藉式 VI 之 1,2- 及 1,3- 醇類與, 例如, 2-甲氧丙烯、2-乙氧丙烯、2-(三甲基甲矽烷氧基) 丙烯、丙酮或 2,2-二甲氧丙烷於催化量之酸之存在下反應而製得。特別佳之例為含有 1,2- 或 1,3- 羥基之醇類於無水丙酮中反應, 因為此際該保護基 - 生成劑同時可作為溶劑之用。

於方案 4 之反應式中, 含有 1,2- 或 1,3- 羥基之醇類係與 2 至 20 倍 (宜為 5 至 12 倍) 量之丙酮一起溫熱, 若需要, 可加入一或多種其他溶劑以獲致較佳之溶解度或相對地增加其反應速率。於添加催化量之酸 (宜為對 - 甲苯磺酸) 之後, 於 20 至 85°C 下 (宜為 35 - 60°C), 攪拌該混合物 1 至 24 小時 (宜為 3 至 8 小時), 且接著以 1 至 10 倍 (宜為 2 至 5 倍) 量之碳酸鉀 (以採用之對 - 甲苯磺酸使用量為準) 或其他之鹼處理之。

五、發明說明 (22)

經冷卻後，經由一分離輔助器（如：矽藻土、矽膠等）過濾該通常呈混濁之混合物，接著以真空蒸餾法去除其溶劑；藉由此方面技藝已知之方法（如：高度真空蒸餾法）純化其產物。

不含 1,2- 或 1,3- 羥基之式 VI 多官能醇類係藉（特別是）轉變為醚類之方式予以保護，而以經取代之甲醚類及甲矽烷醚類為較佳，而四氫吡喃醚類為特別佳。這些宜經由兩種不同途徑予以合成，該途徑乃述於

A. Bongini, G. Cardillo, M. Orena, S. Sandri 之 *Synthesis* 1979, 618 (方式 A) 及 M. Miyashita, A. Yoshikoshi, P. A. Grieco 之 *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3772 (方式 B)。

方式 A：

於方案 4 之反應式中，將不含 1,2- 或 1,3- 羥基之醇類與所需反應程度之相對量之 3,4- 二氫 -2H- 吡喃一起溶於 1 至 20 倍（宜為 2 至 10 倍）量之己烷中，並加入一由酸性離子交換樹脂（Amberlyst H-15, 0.05 至 2 倍（宜為 0.1 至 0.5 倍）量，以採用之羥基含量為準）於己烷（使用量如上）中形成之懸浮液中。若需要，一或多種其他溶劑（如：甲醇）可加入以獲致較佳之溶解度。於 0 至 85°C（宜 20 至 50°C）下攪拌該混合物 0.5 至 24 小時（宜為 1 至 5 小時），接著濾出其樹脂。然後

五、發明說明 (23)

藉真空蒸餾法趨除溶劑，該剩留之殘餘物實質上僅含有異構醇類，可藉層析法將其分離出。

方式 B：

於方案 4 之反應式中，將不含 1,2- 或 1,3- 經基之醇類與所需反應程度之相對量之 3,4- 二氫 -2H- 吡喃一起溶於 5 至 300 倍（宜為 20 至 100 倍）量之二氫甲烷中，並以對 - 甲苯磺酸鉍錠（0.02 至 1 倍（宜為 0.05 至 0.3 倍）莫耳量，以待反應之經基數目為準）處理之；若需要，可加入其他溶劑。接著於 0 至 80℃（宜為 10 至 45℃）下攪拌該混合物 0.5 至 48 小時（宜為 2.5 至 8 小時），且接著以 5 至 100 倍，宜為 10 至 50 倍量之乙醚（以使用之溶劑含量為準）處理之。然後以半飽和之氯化鈉溶液及水洗滌其產物，以硫酸鈉乾燥該混合物，並藉真空蒸餾作用趨除溶劑。其剩留之殘餘物實質上僅含有異構醇類，可藉層析法將其分離出。

相對於所需反應程度之式 VII 經部分保護醇於兩種方式中皆以主產物型式獲得。

於式 VII 經部分保護醇中仍為游離態之（諸）經基係與式 VII 之磺醯氯於鹼之存在下反應，而生成式 IX 之經保護醇磺酸酯。

於方案 4 之反應式中，將式 VII 經部分保護醇類溶於 0.5 至 40 倍（宜為 2 至 10 倍）量之鹼中，並於 -40 至 65

五、發明說明 (斗)

℃ (宜為 -15至 25℃) 下攪拌 0.1至 10小時 (宜為 0.5至 1小時)。特別佳之鹼類為鹼性胺類，如：吡啶、三乙胺、N-甲基嗎福啉等，但以 N-甲基嗎福啉為尤其特別佳。若需要，可加入一或多種其他溶劑 (如：乙腈) 以便，例如，獲致較佳之溶解度或增進反應速率。然後將所需之磺醯氣 VII (1至 3倍量，宜為 1.05至 1.5倍量，以所採用之醇中仍存在之羥基量為準) 加入該混合物中，接著於 -40至 65℃ (宜為 -15至 25℃) 下攪拌 0.5至 48小時 (宜為 2至 8小時)。然後將二氯甲烷 / 水加入該混合物中，利用此方面技藝已知之方法洗滌其有機相至呈中性，並利用硫酸鈉乾燥之，且藉真空蒸餾法趨除其溶劑。

雖然其殘餘物原則上係含有式 IX 之經部分保護醇磺醯酸酯類且無需經進一步純化處理即可於下步驟中採用，但其產物 (若需要) 可藉此方面技藝已知之方法予以進一步純化。

於方案 4 之反應式中，式 IX 之經部分保護醇磺醯酸酯之保護基皆於催化量酸之存在下予以移除，以生成式 IV 之醇磺醯酸酯；所使用之酸之種類及含量係視上述採用之保護基而定。因此，乙醯化物保護基 (0,0-仲異丙基縮醛) 宜利用各種濃度之 HCl 水溶液、利用醋酸、利用對-甲苯磺酸及 / 或利用酸性離子交換樹脂予以移除。相

五、發明說明 (25)

同之試劑乃用於將四氫吡喃醚類裂解成相對之醇類。

於如同方案 4 中之環醚類之斷裂作用中，式 IX 之經部分保護醇磺酸酯類係溶於 5 至 200 倍（宜為 10 至 50 倍）量之溶劑中，並以鹽酸水溶液處理至 pH 約為 1。所採用之溶劑為醇類、醚類、水、有機酸類、酮類或這些溶劑之混合物；較佳者為醇類及醚類，如：甲醇或四氫呋喃，以及含有四氫呋喃、醋酸或稀鹽酸及水之混合物；而以甲醇為特別佳。接著加入催化量之對-甲苯磺酸，並於 -25 至 80℃（宜為 0 至 45℃）下攪拌該混合物 1 至 18 小時（宜為 2 至 7 小時）。接著藉由氫氧化鉀醇溶液之添加將該混合物之 pH 調至略鹼（pH ≈ 8 至 9）程度。於矽膠上以管柱層析法分離其殘餘物，可得所需之式 IV 醇磺酸酯類，其通常為無色之化合物。該管柱層析法中較佳之流洗劑為二氯甲烷、乙酸乙酯、乙醚、己烷、各種熱沸餾份之石油醚類、四氫呋喃、三氯甲烷及這些流洗劑之混合物，而以二氯甲烷及其混合物為特別佳。

根據方案 5，不含 1,2- 或 1,3- 羥基之式 VI 多羥基醇與磺醯氯之間的反應亦可於未使用保護基技術之情況下進行。以所需量之式 VII 單官能磺醯氯進行之反應可獲得單-（ $m = 3, 4$ 或 5 ）、雙-（ $m = 6$ 或 8 ）及三官能（ $m = 8$ ）之磺酸酯類及 / 或各種式 IV 含磺酸酯之醇類之異構混合物。

五、發明說明 (26)

與方案 4 之反應步驟 VI → IX 中所明確敘述之反應條件同樣地亦適用於這些反應。

式 VI 之醇類可為三官能的、四官能的或更高級官能之醇類；較佳者為每莫耳含有 3 至 6 個羥基之醇類。

三官能之醇類宜衍生自甘油、高級 α , β , ω -三醇類或三乙醇胺，亦可採用較長鏈之衍生物，尤其是乙氧基化之化合物，如：1,3,5-三(2-羥乙基)氰尿酸。可特別提及者為甘油、2-羥甲基-2-甲基丙烷-1,3-二醇、2-乙基-2-羥甲基丙烷-1,3-二醇、2,3-異伸丙基-赤糖醛酸、己烷-1,2,6-三醇、1,1,1-三乙醇胺、1,1,1-三丙醇胺以及部分縮醛化及縮酮化之糖衍生物。

再者，四官能醇類或氨基三醇類與酸衍生物、異氰酸酯類或環系碳酸酯類之反應產物亦可採用。式 VI 之較高級官能醇類係衍生自；例如，甘油、或五赤蘇醇之縮合反應產物，或雙官能衍生物或異氰酸酯與較高級官能醇類或氨基醇類之反應產物。因此可採用之醇類之表列目前尚不完整；基本上，任何不含有對酸酯類呈反應或於前述反應條件下明顯形成酯類之基之醇皆適用。

於方案 3 中藉酯基轉移作用以製備式 II 之 β -酮基酯/碳酸酯時，係採用式 V 之單官能 β -酮基酯類及式 IV 之醇碳酸酯類，利用 5 至 200% (宜為 10 至 50%) 過

五、發明說明 (27)

量之經低分子量醇予以酯化之 β -酮基酯 (如：甲酯或乙酯) 於 100 至 160°C (宜為 120 至 140°C) 下反應。為增加式 IV 醇磷酸酯於式 V β -酮基酯中之溶解度，若需要，可添加一助溶劑，如：二甲基甲醯胺或 N-甲基吡咯啉酮。利用 800 至 20 mmHg (宜為 400 至 100 mmHg) 之弱真空以蒸餾出形成之低級醇此種方式，可讓該平衡持續地以所需方向轉移；當理論量之低級醇被蒸餾出之後，過量之式 V β -酮基酯 (具有低程度之酯化現象) 以及，若適當，添加之助溶劑則於高度真空中蒸餾出。其剩下之殘餘物係式 II 之 β -酮基酯 / 磷酸酯，其係以油狀型式且通常係極高純度順利產製出，因此其無需經進一步純化處理即可供重氬移轉使用。

有一些具低酯化程度 (於此項反應過程中係必須的) 之式 V β -酮基類於商業上可取得，且有一些可藉由許多由文獻獲知之方法製得。此處較佳者為由相對之式 III Meldrum's 酸之 5-醯基衍生物製得者。雖然與製備方式 1 相較下，此處多進行一項反應步驟，但以此種方式可獲致較高產率及 / 或較高純度之式 II β -酮基酯 / 磷酸酯類。

本發明化合物係用於輻射 - 敏感性混合物中，其具有高度之光敏感性，尤其是對波長為 190 至 300 nm 之輻射線。由於該混合物於曝曬時之漂出情形極佳，在解析

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

專利申請案第80 104078號
 五、發明說明 (28.) ROC Patent Appln. No. 80 104078
 修正之中文說明書第30, 69-72及81頁 - 附件二
Amended Pages 30, 69-72 and 81 of the Chinese Specification - Encl. II
 (民國 81 年 3 月 14 日送呈)
 (Submitted on March 14, 1992)

能力方面，可獲致遠優於已知混合物之結構性。本發明
 輻射 - 敏感性化合物之應用乃述於德國專利申請案
 P 40 14 648 中。

以下之製備含有 α - 重氮 - β - 酮基酯單元及磷酸
 酯單元之新穎之式 I 多官能化合物旨在說明本發明，但
 非限制本發明。

實例 1

含有兩個 α - 重氮 - β - 酮基酯單元及一個磷酸酯單元
 之式 I 三官能酯：2,10-重氮 - 1,11- 二環己基 - 4,8-
 二噁 - 6-乙基 - 6- (羥甲基) - ,3,9,11-四氫代十一烷
 之 4- 第三丁基苯磷酸酯 (5) 之製備

步驟 1：

2,2-二甲基 - 5-乙基 - 5- (羥甲基) - 1,3-二噁烷 (1)

將 2.75 克對 - 甲苯磷酸加入含有 275 克 (2.05 莫耳
) 2,2-雙 (羥甲基) - 1-丁醇之 1.4 升丙酮中，且加熱
 該混合物至迴流。經 4 小時後，趁熱添加 8.25 克碳酸鉀
 以中和該溶液，並再攪拌該混合物 30 分鐘，接著於室溫
 下放置過夜。經由矽藻土過濾該混濁之混合物，並於真
 空中蒸餾去除溶劑，留下 400 毫升之混濁油狀殘餘物，
 藉由真空中之蒸餾作用將其純化，可得 224 克無色油狀
 型式之醇。

- R 30. -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (29)

步驟 2 :

2,2-二甲基-5-乙基-5-(羥甲基)-1,3-二噁烷之4-第三丁基苯磺酸酯(2)

將 6.97 克 (40 毫莫耳) 上述之化合物 1 與 8.6 克 (85 毫莫耳) N-甲基嗎福啉一起加入 50 毫升乙腈中，並冷卻該混合物至 0℃ 且攪拌之。經 30 分鐘後，將 10.0 克 (43 毫莫耳) 之 4-第三丁基苯磺醯氯加入該溶液中，於 0℃ 下攪拌該混合物 7 小時，並將其留置於 -20℃ 下過夜。將該混合物溫熱至室溫，並於真空中蒸除溶劑，添加 150 毫升水及 100 毫升二氯甲烷至其留下之油狀殘餘物中；分離出有機相，接著以二氯甲烷萃取其水相，分別以 100 毫升半飽和之磷酸二氫化鉀溶液洗滌其合併之有機相三次並分別以 150 毫升水洗滌兩次，接著以硫酸鈉乾燥之，於真空中蒸除溶劑，留下 12 克黃色油狀物，其實質上僅含有經保護之磺酸酯 2；後者無需經進一步純化處理即可作為下一步驟之起始物質。

步驟 3 :

2,2-雙(羥甲基)-1-丁醇之4-第三丁基苯磺酸酯(3)

將 11.1 克 (30 毫莫耳) 之於步驟 2 中製得之磺酸酯 2 加入 100 毫升甲醇中，並逐滴添加 3N 鹽酸直至其 pH 低於 5；接著加入對-甲苯磺酸，於室溫下攪拌該混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (30)

4.5小時，並添加氫氧化鉀之甲醇溶液直到該混合物呈弱鹼性（ $\text{pH} \approx 8$ 至9）。於真空中蒸除溶劑，留下黃橙色之油狀殘餘物，藉管柱層析法於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑將其分離，可得6.4克無色油狀物3，其係呈部分結晶。

步驟4：

1,11-二環己基 -4,8-二噁 -6-乙基 -6-（經甲基）
-1,3,9,11-四氧代十一烷之4-第三丁基苯磺酸酯（4）

將3.2克（9.7毫莫耳）上述之化合物3與4.9克（19.4毫莫耳）5-（1-環己基 -1-經伸甲基） -2,2-二甲基 -1,3-二噁烷 -4,6-二酮加入20毫升丙酮中，並緩慢溫熱該混合物；二氧化碲之劇烈釋放由約60℃開始。迴流該溶液2.5小時，並於真空中蒸除溶劑；冷卻該反應混合物，留下深紅色油狀物，其含有所需之 β -酮基酯／磺酸酯4，且無需經進一步純化處理即可作為下一步驟之起始物質使用。

步驟5：

2,10-重氮 -1,11-二環己基 -4,8-二噁 -6-乙基 -6-（經甲基）
-1,3,9,11-四氧代十一烷之4-第三丁基苯磺酸酯（5）

將上述之化合物4以其產量溶於50毫升乙腈中，並冷卻該溶液至0℃，於攪拌下添加2.37克（12毫莫耳）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (31)

甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著以維持溫度不超過 5℃ 之速度逐滴加入 2.5 克 (25 毫莫耳) 三乙胺，於此溫度下攪拌該混合物 2 小時，然後將其暖至室溫。經 2 小時後，藉薄層層析法 (矽膠，二氯甲烷作為流洗劑) 於混合物中不再可測得甲苯磺醯疊氮化物。於 0℃ 下添加 1.70 克 (7.52 毫莫耳) 4-羧基磺醯疊氮化物至該混合物中，並攪拌該混合物 15 分鐘。於室溫下再經 2 小時後，於真空中藉蒸餾作用去除溶劑；將其殘餘物溶取於 100 毫升二氯甲烷中，並分別以 50 毫升之 25% 氫氧化鉀水溶液洗滌該溶液四次，接著以水洗滌該溶液至呈中性，並以硫酸鈉乾燥其有機相。蒸發後可得橙紅色油狀物，利用高度真空徹底去除溶劑殘餘物；於矽膠上利用二氯甲烷 / 己烷 (1 : 1) 作為流洗劑進行管柱層析，可得 1.8 克實質上係無色之產物 5，其具有下列成分：

$C_{34}H_{46}N_4O_9S$	計算值：	C 59.5%	H 6.8%	N 8.2%
		S 4.7%		
(MW 686.8)	實測值：	C 59.9%	H 6.8%	N 8.0%
		S 4.4%		

IR (KBr): 2,136 cm^{-1} (C=N₂)

實例 2

含有兩個 α -重氮- β -酮基酯單元及一個磺醯酯單元之式 I 三官能酯：2,10-重氮-1,11-二環己基-4,8-二噁

五、發明說明 (32)

-6-乙基 -6-(羥甲基) -1,3,9,11-四氧代十一烷之 2-(苯甲醯胺基甲基) 噻吩 -5-磷酸酯 (9) 之製備

步驟 1 :

2,2-二甲基 -5-乙基 -5-(羥甲基) -1,3-二噁烷 (1)

製備法參見實例 1 之步驟 1。

步驟 2 :

2,2-二甲基 -5-乙基 -5-(羥甲基) -1,3-二噁烷之 2-(苯甲醯胺基甲基) 噻吩 -5-磷酸酯 (6)

將 3.26 克 (18.7 毫莫耳) 經部分保護之醇 1 與 8.09 克 (80 毫莫耳) N-甲基嗎福啉冷卻至 0 °C 並攪拌，於 10 分鐘後，逐份添加 6.5 克 (21 毫莫耳) 之 2-(苯甲醯胺基甲基) 噻吩 -5-磷酸酐，令該混合物於 0 °C 攪拌 3 小時並於室溫攪拌 30 分鐘，且加入 30 毫升二氯甲烷及 150 毫升冰水。分離出有機相，並分別以 50 毫升二氯甲烷萃取其水相三次；洗滌其合併之有機相至呈中性，並以硫酸鈉乾燥之，且於真空中蒸除溶劑，其最後之溶劑殘餘物係於高度真空下予以實質上完全移除，留下 7.5 克深紅色之粘稠油狀物，其含有磷酸酯 6 且無需經進一步純化處理即可作為下一步驟之起始物質使用。

步驟 3 :

2,2-雙 (羥甲基) -1-丁醇之 2-(苯甲醯胺基甲基) 噻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (33)

吩 -5-磷酸酯 (7)

將 7.8 克 (17 毫莫耳) 之於步驟 2 中製得之磷酸酯 6 粗產物引入 60 毫升甲醇中，並逐滴加入 3N 鹽酸直到 pH 少於 5；接著加入 400 毫克對 - 甲苯磺酸，於室溫下攪拌該混合物 21 小時，並添加氫氧化鉀甲醇溶液直至混合物呈微鹼性 (pH ≈ 8 至 9)。於真空中蒸除其溶劑，並藉管柱層析法於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑分離其殘餘物，可得 4.1 克無色油狀物 7。

步驟 4：

1,11-二環己基 -4,8-二噁 -6-乙基 -6-(羥甲基)
-1,3,9,11-四氧代十一烷之 2-(苯甲醯胺基甲基) 噻吩
-5-磷酸酯 (8)

將 4.1 克 (9.9 毫莫耳) 上述之化合物 7 與 5.3 克 (20.8 毫莫耳) 5-(1-環己基 -1-羥伸甲基) -2,2-二甲基 -1,3-二噁烷 -4,6-二酮引入 20 毫升丙酮中，並緩慢溫熱該混合物，二氧化碳由約 60°C 開始劇烈釋放，迴流該溶液 2 小時，接著於真空中蒸除溶劑。冷卻後，留下油狀之黑褐色殘餘物，其包含其他化合物外，含有所需之主產物 β - 酮基酯 / 磷酸酯 8，其無需經純化處理即可作為下一步驟之起始物質使用。

步驟 5：

2,10-重氮 -1,11-二環己基 -4,8-二噁 -6-乙基 -6-(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (4)

經甲基) -1,3,9,11-四氧代十一烷之2-(苯甲醯胺基甲基) 噻吩-5-磺酸酯 (9)

將上述之化合物8以其於步驟4製得之數量溶於35毫升乙腈中，並冷卻該溶液至0℃，於攪拌中將2.76克(14毫莫耳) 甲苯磺醯疊氮化物加入該冷卻之溶液中，接著以保持溫度不超過5℃之速率逐滴添加2.02克(20毫莫耳) 之三乙胺，該混合物於此溫度下攪拌1小時，接著暖至室溫。經2小時後，藉薄層層析法(矽膠，以二氯甲烷作為流洗劑)於混合物中不再測得甲苯磺醯疊氮化物。於0℃下添加1.36克(6.0毫莫耳) 4-羧苯磺醯疊氮化物至該混合物中，並攪拌該混合物30分鐘；於室溫下經1小時後，將該混合物置於-20℃之冷凍器中過夜。當混合物暖至室溫後，於真空中藉蒸餾作用去除溶劑，將其殘餘物溶取於120毫升之二氯甲烷中，並分別以40毫升之20%氫氧化鉀水溶液洗滌該溶液四次，接著以水洗滌該溶液至呈中性，並以硫酸鈉乾燥其有機相。蒸發後留下深紅色油狀物，利用高度真空將其溶劑殘餘物徹底去除。於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑進行管柱層析，可得1.6克 α -重氮- β -酮基酯/磺酸酯9，其具有下列之成分：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (35)

$C_{36}H_{43}N_5O_{10}S_2$	計算值:	C 56.2% H 5.6% N 9.1%
		S 8.3%
(MW 769.9)	實測值:	C 55.7% H 5.8% N 8.3%
		S 8.2%

IR (KBr): $2,137\text{ cm}^{-1}$ (C=N₂)

實例 3

含有兩個 α -重氮- β -酮基酯單元及一個磷酸酯單元之式 I 三官能酯：4,12-重氮-6,10-二噁-1,15-二苯基-8-乙基-8-(羥甲基)-3,5,11,13-四氧代十五烷之4-溴苯磷酸酯 (13) 之製備

步驟 1：

2,2-二甲基-5-乙基-5-(羥甲基)-1,3-二噁烷 (1)

製備方法參見實例 1 之步驟 1。

步驟 2：

2,2-二甲基-5-乙基-5-(羥甲基)-1,3-二噁烷之4-溴苯磷酸酯 (10)

將 31.4 克 (0.18 莫耳) 經部分保護之醇 1 引入 81 克 (0.80 莫耳) N-甲基嗎福啉中，並冷卻該混合物至 0 °C 且攪拌之。經 30 分鐘後，將 51 克 (0.20 莫耳) 4-溴苯磷酸醯氯加至該溶液中，於 0 °C 下攪拌該混合物 4 小時，並保持該混合物於 -20 °C 下過夜。將該混合物暖至室溫，並加入 1.0 升冰水與 500 毫升二氯甲烷，分離出有機相

五、發明說明 (36)

，然後以二氯甲烷萃取其水相；分別以 250 毫升水洗滌其合併之有機相四次，並以硫酸鈉乾燥之，且於真空中蒸除溶劑，留下 74 克黃色油狀物 10，令其結晶過夜。該經保護之磷酸酯 10 無需經進一步之純化處理即可供下一步驟之起始物質使用。

步驟 3：

2,2-二(羥甲基)-1-丁醇之 4-溴苯磷酸酯 (11)

將 39.5 克 (0.10 莫耳) 由步驟 2 製得之經保護磷酸酯 10 完全溶於 600 毫升甲醇中，並逐滴添加 3N 之鹽酸直至 pH 低於 5。接著加入 4.0 克對-甲苯磷酸，於室溫下攪拌該混合物過夜，並將氫氧化鉀之甲醇溶液加入該混合物中直至其呈微鹼性 (pH ≈ 8 至 9)。於真空中蒸除溶劑，並藉管柱層析法於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑以分離其殘餘物，可得 10.2 克結晶之磷酸酯 11。

步驟 4：

6,10-二噁-1,15-二苯基-8-乙基-8-(羥甲基)

-3,5,11,13-四氫代十五烷之 4-溴苯磷酸酯 (12)

將 10.0 克 (28.3 毫莫耳) 上述之化合物 11 與 15.6 克 (56.5 毫莫耳) 5-(3-苯基-1-羥伸丙基)-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮一起引入 100 毫升丙酮中，並緩慢溫熱該混合物；二氧化碳由約 60°C 開始劇烈釋放。迴流該溶液 2 小時，接著於真空中蒸除其溶劑；冷卻

五、發明說明 (37)

該反應混合物，留下一粘稠之深紅色油狀物，其含有所需之 β -酮基酯/磷酸酯12為主要產物。該 β -酮基酯/磷酸酯12無需經進一步之純化處理即可供下一步驟之起始物質使用。

步驟 5：

4,12-重氮-6,10-二噁-1,15-二苯基-8-乙基-8-(羥甲基)-3,5,11,13-四氧十五烷之4-溴苯磷酸酯(13)

將上述之化合物12以其於步驟4中之產量溶於250毫升之乙腈中，並冷卻該溶液至0℃；於攪拌中，添加9.38克(47.6毫莫耳)甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著以保持溫度不超過5℃之速度逐滴加入6.76克(67毫莫耳)之三乙胺；於此溫度下攪拌該混合物1小時，接著暖至室溫並於此溫度下再攪拌2小時。於0℃下將4.33克(19毫莫耳)4-羧苯磺醯疊氮化物加入該混合物中，並攪拌該混合物15分鐘。於室溫下再經2小時之後，於真空中蒸除其溶劑，令其殘餘物溶取於乙醚中，並分別以200毫升氫氧化鉀水溶液(總共為12克氫氧化鉀於600毫升中形成者)洗滌該溶液三次；接著以水洗滌該混合物至呈中性，並以硫酸鈉乾燥其有機相。蒸餾作用留下一粘稠之油狀物，利用高度真空以實質上去除其溶劑殘餘物；於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑進行管柱層析，可得褪黃色 α -重氮- β -酮基酯/磷酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (38)

酯 13, 其具有下列之成分:

$C_{34}H_{33}BrN_4O_9S$	計算值:	C 54.2%	H 4.4%	N 7.4%
		S 4.3%		
(MW 753.6)	實測值:	C 54.6%	H 4.2%	N 7.1%
		S 4.4%		

IR (KBr): $2,140\text{ cm}^{-1}$ ($C=N_2$)

實例 4

含有兩個 α -重氮- β -酮基酯單元及一個磷酸酯單元之式 I 三官能酯: 1,13-雙(苯氧基)-3,11-重氮-5,9-二噁-7-乙基-7-(羥甲基)-2,4,10,12-四氧代十三烷之 3-氯丙磷酸酯 (17) 之製備

步驟 1:

2,2-二甲基-5-乙基-5-(羥甲基)-1,3,-二噁烷 (1)

製備方法參見實例 1 之步驟 1。

步驟 2:

2,2-二甲基-5-醚-5-(羥甲基)-1,3,-二噁烷之 3-氯丙磷酸酯 (14)

將 8.71 克 (50 毫莫耳) 經部分保護之醇 1 引入 11.1 克 (0.11 莫耳) 之 N-甲基嗎福啉中, 並冷卻該混合物至 0°C 且攪拌之。經 30 分鐘後, 添加 9.74 克 (55 毫莫耳) 3-氯丙磷酸氯至該溶液中, 於 0°C 下攪拌該混合物 8 小時, 並保持於 -20°C 下過夜。將該混合物暖至室溫, 並

五、發明說明 (5)

於真空中蒸除溶劑，添加 250 毫升水及 200 毫升二氯甲烷至其剩留之油狀殘餘物中。分離出有機相，接著以二氯甲烷萃取其水相；分別以 100 毫升半飽和之磷酸二氫化鉀溶液洗滌其合併之有機相三次，並分別以 150 毫升水洗滌兩次，且以硫酸鈉乾燥之；於真空中蒸除溶劑後留下 13 克之黃色油狀物，其含有所需之磷酸酯 14 且無需經進一步純化處理即可供下一步驟之起始物質用。

步驟 3：

2,2-雙(羥甲基)-1-丁醇之3-氯丙磷酸酯(15)

將 11.1 克 (40 毫莫耳) 於步驟 2 中製得之經保護磷酸酯 14 加入 150 毫升甲醇 / 50 毫升四氫呋喃中，並逐滴加入 3N 之鹽酸直至 pH 低於 5。接著加入 0.50 克對-甲苯磺酸，於室溫下攪拌該混合物 3.5 小時，並加入氫氧化鉀甲醇溶液直至混合物呈微鹼性 (pH 8 至 9)。於真空中蒸除溶劑後，留下黃橙色油狀殘餘物，其經以管柱層析法於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑予以分離後，可得 7.2 克無色油狀物 15。

步驟 4：

1,13-雙(苯氧基)-5,9-二噁-7-乙基-7-(羥甲基)-2,4,10,12-四氧代十三烷之3-氯丙磷酸酯(16)

將 3.2 克 (11.6 毫莫耳) 上述之化合物 15 與 6.46 克 (23.2 毫莫耳) 5-(2-苯氧基-1-羥伸乙基)-2,2-二

五、發明說明 (40)

甲基 - 1,3-二噁烷 - 4,6-二酮一起引入 25 毫升丙酮中，並緩慢溫熱該混合物；二氧化碳由約 60℃ 開始劇烈釋放。迴流該溶液 2 小時，接著於真空中蒸除溶劑。冷卻該反應混合物後，留下紅黑色油狀物，其含有（除了其他產物外）所需之 β -酮基酯 / 磷酸酯 16，其無需經進一步之純化處理即可供下一步驟之起始物質使用。

步驟 5：

1,13-雙（苯氧基）-3,11-重氮-5,9-二噁-7-乙基-7-(羥甲基)-2,4,10,12-四氧代十三烷之 3-氧丙磷酸酯 (17)

將上述之化合物 16 以其產量溶於 50 毫升乙腈中，並冷卻該溶液至 0℃；於攪拌下添加 2.76 克（14 毫莫耳）甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著於保持溫度不超過 5℃ 之速度下逐滴添加 3.1 克（30 毫莫耳）之三乙胺；於此溫度下攪拌該混合物 30 分鐘，接著於室溫下攪拌 2 小時。於 0℃ 下添加 2.16 克（9.5 毫莫耳）4-羧苯磺醯疊氮化物至該混合物中，並攪拌該混合物 15 分鐘。於室溫下經 1 小時之後，於真空中蒸除溶劑，令其殘餘物溶取於二氯甲烷中，並分別以 100 毫升 20% 氫氧化鉀水溶液洗滌該溶液三次；接著以水洗滌該混合物至呈中性，並以硫酸鈉乾燥其有機相。蒸發後留下橙紅色油狀物，接著利用高度真空去除其溶劑殘留物。於矽膠上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (41)

利用二氯甲烷 / 己烷 (1 : 1) 作為流洗劑進行管柱層析，可得實質上為無色之產物 17，其具有下列之成分：

$C_{30}H_{31}ClN_4O_{11}S$	計算值：	C 52.1%	H 4.5%	N 8.1%
		S 4.6%		
(MW 691.1)	實測值：	C 51.9%	H 4.7%	N 8.0%
		S 4.4%		

IR (Film): 2,144 cm^{-1} (C=N₂)

實例 5

兩種式 I 三官能甘油酯之異構混合物之製備，其分別含有兩個 α -重氮- β -酮基酯單元及一個磷酸酯單元：

3,10-重氮-5,8-二噁-1,12-二苯基-6-(羥甲基)-2,4,9,11-四氧十二烷及 3,11-重氮-5,9-二噁-1,13-二苯基-7-羥基-2,4,10,12-四氧十三烷之 4-(三氟甲基)苯磷酸酯

步驟 1：

2,2-二甲基-4-(羥甲基)-1,3-二噁茂烷及 2,2-二甲基-5-羥基-1,3-二噁烷之異構混合物 (18)

將 0.25 克對-甲苯磷酸加入含 9.21 克 (0.15 莫耳) 甘油之 80 毫升丙酮中，並加熱該混合物至迴流程度；經 4.5 小時後，趁熱加入 0.75 克碳酸鉀以中和該溶液，並再攪拌該混合物 30 分鐘，接著將其放置於室溫下過夜。經由矽藻土過濾該混濁之混合物，並於真空中蒸除溶劑，留下約 30 毫升之混濁油狀殘餘物，於高度真空中藉蒸

五、發明說明 (42)

離作用將其純化後，可得 7.4 克無色油狀之異構醇混合物 18。

步驟 2：

2,2-二甲基-4-(羥甲基)-1,3-二噁茂烷及 2,2-二甲基-5-羥基-1,3-二噁茂烷之 4-(三氟甲基)苯磺酸酯 (19)

將 6.00 克 (45.4 毫莫耳) 上述之異構混合物 18 引入 20.2 克 (0.20 莫耳) 之 N-甲基嗎福啉中，且冷卻該混合物至 0℃ 並攪拌之。經 15 分鐘後，添加 12.2 克 (50 毫莫耳) 4-(三氟甲基)苯磺醯氯至該溶液中，於 0℃ 下攪拌該混合物 3 小時，並加入 150 毫升冰水及 100 毫升二氯甲烷。分離出有機相，接著以二氯甲烷萃取其水相；分別以 100 毫升水洗滌該合併之有機相五次，並以硫酸鈉乾燥之，且於真空中蒸除溶劑，留下 13.6 克棕色油狀物 (呈部分結晶)。該含有所需磺酸酯 19 之粗產物無需經進一步之純化處理即可供步驟 3 之起始物質使用。

步驟 3：

甘油之異構 4-(三氟甲基)苯磺酸酯 (20)

將 8.0 克 (23.5 毫莫耳) 於步驟 2 中製得之異構磺酸酯 19 加入 100 毫升甲醇中，並逐滴加入 3N 鹽酸直至 pH 低於 5；然後加入 0.50 克對-甲苯磺酸，於室溫下攪拌該混合物 3 小時，並添加氫氧化鉀甲醇溶液直至該混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (43)

物呈微鹼性 (pH \approx 8 至 9) ; 於真空中蒸除溶劑, 留下黃橙色油狀殘餘物。於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑進行管柱層析, 可得 3.1 克無色油狀物 20。

步驟 4 :

5, 8-二噁 -1, 12-二苯基 -6-(羥甲基) -2, 4, 9, 11-四氧十二烷及 5, 9-二噁 -1, 13-二苯基 -7-羥基 -2, 4, 10, 12-四氧十三烷之 4-(三氟甲基) 苯磺酸酯 (21)

將 2.1 克 (7.0 毫莫耳) 異構甘油磺酸酯 20 與 3.7 克 (14 毫莫耳) 5-(1-羥基 -2-苯基伸乙基) -2, 2-二甲基 -1, 3-二噁烷 -4, 6-二酮一起加入 20 毫升丙酮中, 並緩慢溫熱該混合物; 二氧化碳於約 60°C 開始劇烈釋放。迴流該溶液 2.5 小時, 接著於真空中蒸除溶劑; 冷卻該反應混合物, 留下黑褐色油狀物, 其實質上僅含有所需之 β -酮基酯 / 磺酸酯 21。此異構混合物無需經進一步純化處理即可供下一步驟之起始物質使用。

步驟 5 :

3, 10-重氮 -5, 8-二噁 -1, 12-二苯基 -6-(羥甲基) -2, 4, 9, 11-四氧十二烷及 3, 11-重氮 -5, 9-二噁 -1, 13-二苯基 -7-羥基 -2, 4, 10, 12-四氧十三烷之 4-(三氟甲基) 苯磺酸酯 (22)

將上述之異構混合物 21 以其產量溶於 35 毫升乙腈中, 並冷卻該溶液至 0°C; 於攪拌下添加 2.17 克 (11 毫莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (44)

耳) 甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著以保持溫度不超過 5 °C 之速度逐滴添加 2.0 克 (20 毫莫耳) 三乙胺，於此溫度下攪拌該混合物 1 小時，接著於室溫下攪拌 2 小時。於 0 °C 下添加 0.68 克 (3.0 毫莫耳) 4-羧苯磺醯疊氮化物至該混合物中，並攪拌該混合物 30 分鐘。於室溫下經 1 小時後，於真空中蒸除其溶劑，並保持於 -20 °C 下過夜。將該混合物暖至室溫，令其殘餘物溶取於二氯甲烷中，分別以 100 毫升 15% 氫氧化鉀水溶液洗滌該溶液三次，接著以水洗滌該混合物至呈中性，並以硫酸鎂乾燥其有機相。蒸發後留下黑紅色油狀物，利用高度真空將其溶劑殘留物去除。於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑進行管柱層析，可得 1.2 克實質上為無色之產物 22，其具有下列之成分：

$C_{30}H_{23}F_3N_4O_9S$	計算值：	C 53.6% H 3.5% N 8.3%
		S 4.8%
(MW 672.6)	實測值：	C 53.9% H 3.8% N 8.0%
		S 4.7%

IR (KBr): 2,137 cm^{-1} (C=N₂)

實例 6

含有兩個 α -重氮- β -酮基酯單元及一個磺酸酯單元之式 I 三官能酯 -1,3-雙(5-重氮-4,6-二氧-7-甲基-3-噁辛基)-5-(2-羥乙基) 氰尿酸之對-甲苯磺酸酯 (27) 之製備

五、發明說明 (45)

步驟 1 :

1,3-雙 [3-嗎 -3- (四氫吡喃基) 丙基] -5- (2-羥乙基) 氰尿酸 (23)

將 20.9 克 (80 毫莫耳) 1,3,5-三 (2-羥乙基) 氰尿酸與 20.2 克 (0.24 莫耳) 3,4-二氫-2H-吡喃一起加入 750 毫升二氯甲烷中，加入 4.02 克 (16 毫莫耳) 甲苯-4-磺酸鉍錠，並於室溫下攪拌該混合物 5 小時。接著於真空中蒸除溶劑，並令該經蒸發之混合物溶取於乙醚中，分別以 200 毫升半飽和之氯化鈉水溶液洗滌該溶液兩次並以 150 毫升水洗滌兩次。利用硫酸鎂乾燥並於真空中蒸除溶劑，可得實質上為無色之殘餘物，其含有四氫吡喃醚。藉管柱層析法於矽膠上利用二氯甲烷作為洗劑由其他產物中分離出 23.22 克該化合物。

步驟 2 :

1,3-雙 [3-嗎 -3- (四氫吡喃基) 丙基] -5- (2-羥乙基) 氰尿酸之對-甲苯磺酸酯 (24)

將 8.59 克 (20 毫莫耳) 上述之化合物 23 與 4.6 克 (45 毫莫耳) N-甲基嗎福啉一起加入 50 毫升乙腈中，並冷卻該混合物至 0℃ 且攪拌之。經 30 分鐘後，添加 4.19 克 (22 毫莫耳) 對-甲苯磺醯氯至該溶液中，於 0℃ 下攪拌該混合物 4 小時，並於真空中蒸除溶劑，添加 150 毫升水及 100 毫升二氯甲烷至其留下之油狀殘餘物中，且

五、發明說明 (46)

分離出有機相。然後以二氯甲烷萃取其水相，並分別以 150 毫升半飽和之磷酸氫化鉀溶液洗滌其合併之有機相三次；接著以水洗滌該混合物至呈中性並以硫酸鈉乾燥之，於真空中蒸除溶劑後，留下 10 克黃色油狀物，其含有經保護之磷酸酯 24；該磷酸酯 24 粗產物無需經純化處理即可於下一步驟中進行反應。

步驟 3：

1, 3, 5-三(2-羥乙基) 氰尿酸之對-甲苯磷酸酯 (25)

將 8.75 克 (15 毫莫耳) 於步驟 2 中製得之四氫吡喃醚磷酸酯 24 加入一含有乙酸、四氫吡喃及水 (3 : 2 : 1) 之 250 毫升溶劑混合物中，並於 50℃ 下攪拌該混合物 8 小時。接著添加氫氧化鉀甲醇溶液直至該混合物呈微鹼性 (pH ≈ 8 至 9)；於真空中蒸除溶劑並令其殘餘物溶取於 150 毫升二氯甲烷中。分別以 80 毫升半飽和之氯化鈉水溶液洗滌該溶液兩次，且以 100 毫升水洗滌之，並以硫酸鈉乾燥之；於真空中蒸除溶劑後，留下黃橙色油狀物，藉由管柱層析法於矽膠上利用二氯甲烷/乙酸乙酯作為流洗劑予以分離後，可得 4.3 克無色油狀物 25，其經一小段時間後便結晶。

步驟 4：

1, 3-雙(4, 6-二氧-7-甲基-3-噁辛基)-5-(2-羥乙基) 氰尿酸之對-甲苯磷酸酯 (26)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·

五、發明說明 (47)

將 4.0 克 (9.6 毫莫耳) 上述之化合物 25 與 4.11 克 (19.2 毫莫耳) 5- (1-羥基 -2-甲基伸丙基) -2,2-二甲基 -1,3-二噁烷 -4,6-二酮一起加入 20 毫升丙酮中，並緩慢溫熱該混合物；二氧化碳於約 60℃ 開始劇烈釋放。迴流該溶液 2.5 小時，並於真空中蒸除溶劑，冷卻該反應混合物，留下深紅色油狀物，其實質上僅含有所需之 β -酮基酯 / 磺酸酯 26，其無需經進一步之純化處理即可供下一步驟之起始物質使用。

步驟 5：

1,3-雙 (5-重氮 -4,6-二氧 -7-甲基 -3-噁辛基) -5- (2-羥乙基) 氰尿酸之對 - 甲苯磺酸酯 (27)

將上述之化合物 26 以其產量溶於 50 毫升乙腈中，並冷卻該溶液至 0℃；於攪拌下添加 2.37 克 (12 毫莫耳) 甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著以保持溫度不超過 5℃ 之速度逐滴加入 2.5 克 (25 毫莫耳) 三乙胺；於此溫度下攪拌該混合物 60 分鐘，接著將其暖至室溫。經 2 小時後，藉薄層層析法 (矽膠，二氯甲烷作為洗劑) 不再測得甲苯磺醯疊氮化物；於 0℃ 下添加 1.70 克 (7.5 毫莫耳) 4-羧苯磺醯疊氮化物至該混合物中，並攪拌該混合物 30 分鐘。於室溫下再經 2 小時後，於真空中蒸除溶劑，令其殘餘物溶取於二氯甲烷中，並分別以 200 毫升 10% 氫氧化鉀水溶液洗滌該溶液三次；接著

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (48)

以水洗滌該混合物至呈中性，並利用硫酸鈉乾燥其有機相。蒸發後留下一紅色油狀物，利用高度真空實質去除其溶劑殘留物。於矽膠上利用二氯甲烷／乙酸乙酯作為流洗劑進行管柱層析，可得 5.4 克無色之 α -重氮- β -酮基酯／磺酸酯 27，其具有下列成分：

$C_{28}H_{33}N_7O_{12}S$ 計算值：	C 48.6% H 4.8% N 14.2%
	S 4.6%
(MW 691.7) 實測值：	C 49.0% H 4.9% N 13.2%
	S 4.6%

IR (KBr): $2,137\text{ cm}^{-1}$ (C=N₂)

實例 7

含有兩個 α -重氮- β -酮基酯單元及一個磺酸酯單元之式 I 三官能酯 -1,1-雙 [4- (6-重氮基 -1,4-二噁 -5,7-二氧壬基) 苯基] -1- [4- (3-羥基 -1-噁丙基) 苯基] 乙烷 (30) 之製備

步驟 1：

1,1,1-三 [4- (3-羥基 -1-噁丙基) 苯基] 乙烷之異丙基磺酸酯 (28)

將 21.9 克 (50 毫莫耳) 1,1,1-三 [4- (3-羥基 -1-噁丙基) 苯基] 乙烷與 10.6 克 (105 毫莫耳) N-甲基嗎福啉一起引入 100 毫升乙腈中，並冷卻該混合物至 0℃ 且攪拌之。經 30 分鐘後，添加 7.56 克 (53 毫莫耳) 異丙基磺醯氯至該溶液中，於 0℃ 下攪拌此混合物 6 小時，並

五、發明說明 (49)

令此混合物保持於 -20°C 下過夜。經暖至室溫後，於真空中蒸除溶劑，將 300 毫升水及 200 毫升二氯甲烷加至該剩下之油狀殘餘物中。分離出有機相並以二氯甲烷萃取其水相，以水洗滌其合併之有機相三次直至呈中性，並以硫酸鈉乾燥之；於真空中蒸除其溶劑，接著於高度真空中徹底去除其溶劑殘餘物，留下 26 克黃色粘稠物質，其含有單磺酸酯 28 為其主要產物。藉由製備介質—壓力液體層析法於矽膠上（流洗劑：石油醚 / 乙酸乙酯）予以分離，可得 14.6 克無色結晶狀單磺酸酯 28。

步驟 2：

1,1-雙 [4- (1,4-二噁 -5,7-二氧壬基) 苯基] -1- [4- (3-羥基 -1-噁丙基) 苯基] 乙烷之異丙基磺酸酯 (29)

令 2.5 克 (4.6 毫莫耳) 上述之化合物 28 與 1.48 克 (11.5 毫莫耳) 3-氧戊酸甲酯一起緩慢溫熱，並迴流該混合物 2.5 小時。接著於真空中蒸除生成之甲醇及任何仍存在之 3-氧戊酸甲酯。冷卻該反應混合物，留下暗紅色油狀物，其實質上僅含有所需之 β -酮基酯 / 磺酸酯 29，其無需經進一步純化處理即可供下一步驟使用。

步驟 3：

1,1-雙 [4- (6-重氮 -1,4-二噁 -5,7-二氧壬基) 苯基] -1- [4- (3-羥基 -1-噁丙基) 苯基] 乙烷之異丙基

五、發明說明 (50)

磺酸酯 (30)

將上述之化合物 29 以其於步驟 2 之產量溶於 50 毫升乙腈中，並冷卻該溶液至 0℃，於攪拌下添加 1.48 克 (7.5 毫莫耳) 甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著添加 1.5 克 (15 毫莫耳) 之三乙胺。於此溫度下攪拌該混合物 1 小時，接著於室溫下攪拌 2 小時。於 0℃ 下加入 0.39 克 (1.7 毫莫耳) 4-羧苯磺醯疊氮化物，並攪拌該混合物 30 分鐘；於室溫下再經 2 小時後，於真空中蒸除溶劑，令其殘餘物溶取於二氯甲烷中，並以 10% 氫氧化鉀水溶液洗滌該溶液數次，接著以水洗滌該混合物至呈中性，並以硫酸鈉乾燥其有機相。蒸發後留下一黑紅色油狀物，利用高度真空實質地去除其溶劑殘餘物。於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑進行管柱層析，可得實質上為無色之產物 30，其具有下列之成分：

$C_{39}H_{44}N_4O_{12}S$	計算值：	C 59.1% H 5.6% N 7.1%
		S 4.0%
(MW 792.9)	實測值：	C 58.7% H 5.6% N 7.4%
		S 4.4%

IR (KBr): 2,138 cm^{-1} (C=N₂)

實例 8

含有兩個 α -重氮基- β -酮基酯單元及一個磺酸酯單元之式 I 三官能酯：1,11-二金剛烷基-2,10-重氮-4,8-二嗎-6-(羥甲基)-6-甲基-1,3,9,11-四氧十一烷之

五、發明說明 (51)

3-苯基丙磺酸酯 (35) 之製備

步驟 1 :

5-(羥甲基)-2,2,5-三甲基-1,3-二噁烷 (31)

將 10.4 克 (65 毫莫耳) 經部分保護之醇 31 加入 15.1 克 (0.15 莫耳) N-甲基嗎福啉中，並冷卻該混合物至 0℃ 且攪拌之。15 分鐘後，添加 14.3 克 (70 毫莫耳) 3-苯基丙磺酸氯至該溶液中，於 0℃ 下攪拌該混合物 4 小時，並於真空中蒸除溶劑。添加 500 毫升水及 250 毫升二氯甲烷至該剩留之殘餘物中，分離出有機相並以二氯甲烷萃取其水相；分別以 100 毫升半飽和之磷酸二氫化鉀溶液洗滌其合併之有機相三次，接著以水洗滌至呈中性並以硫酸鈉乾燥之，且於真空中蒸除其溶劑，留下 14 克黃色油狀物，其含有所需之磺酸酯 32，其無需經進一步純化處理即可供下一步驟之起始物質使用。

步驟 3 :

2-(羥甲基)-2-甲基-1,3-丙二醇之 3-苯基丙磺酸酯 (33)

將 10.0 克 (30.4 毫莫耳) 於步驟 2 中製得之經保護磺酸酯 32 加入 250 毫升甲醇中，逐滴加入 3N 鹽酸直至 pH 低於 5；接著加入 0.40 克對-甲苯磺酸，於室溫下攪拌該混合物 6 小時，並添加氫氧化鉀甲醇溶液直至該混合物呈微鹼性 (pH ≈ 8 至 9)。於真空中蒸除溶劑，並藉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (52)

管柱層析法於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑以分離其殘餘物，可得 5.4 克無色油狀物 33，其經數小時後便結晶。

步驟 4：

1,11-二金鋼烷基 -4,8-二噁 -6-(羥甲基) -6-甲基
-1,3,9,11-四氧十一烷之 3-苯基丙磺酸酯 (34)

將 3.1 克 (10.7 毫莫耳) 上述之化合物 33 與 6.59 克 (21.5 毫莫耳) 5-(1-金鋼烷基 -1-羥基伸甲基) -2,2-二甲基 -1,3-二噁烷 -4,6-二酮引入 35 毫升丙酮中，並緩慢溫熱該混合物；二氧化碳於約 60℃ 開始劇烈釋放。迴流該混合物 2.5 小時，接著於真空中蒸除溶劑，冷卻該反應混合物，留下一油狀殘餘物，其含有深紅色之 β -酮基酯/磺酸酯 34，且無需經進一步純化處理即可供下一步驟使用。

步驟 5：

1,11-二金鋼烷基 -2,10-重氧 -4,8-二噁 -6-(羥甲基) -6-甲基 -1,3,9,11-四氧十一烷之 3-苯基丙磺酸酯 (35)

將上述之化合物 34 以其於步驟 4 之產量溶於 50 毫升乙腈及 10 毫升丙酮中，並冷卻該溶液至 0℃；於攪拌下添加 2.76 克 (14 毫莫耳) 甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著於保持溫度不超過 5℃ 之速度下逐滴加入

五、發明說明 (53)

2.5克 (25毫莫耳) 之三乙胺；於此溫度下攪拌該混合物 1 小時，接著將其暖至室溫。經 2 小時後，於 0 °C 下添加 1.70克 (7.5毫莫耳) 4-羧苯磺醯疊氮化物，並攪拌該混合物 15分鐘。於室溫下再經 2 小時後，於真空中蒸除溶劑，令其殘餘物溶取於二氯甲烷中，並分別以

100毫升 15% 氫氧化鉀水溶液洗滌該溶液三次；接著以水洗滌該混合物至呈中性，並以硫酸鈉乾燥其有機相。蒸發後留下橙紅色油狀物，利用高度真空將其溶劑殘留物實質地去除。於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑進行管柱層析，可得 1.2克原則上為無色之 α -重氮- β -酮基酯 / 磺酸酯 35，其具有下列之成分：

$C_{39}H_{48}N_4O_9S$	計算值：	C 62.6% H 6.5% N 7.5%
		S 4.3%
(MW 748.9)	實測值：	C 62.3% H 6.3% N 7.2%
		S 4.4%

IR (KBr): 2,137 cm^{-1} (C=N₂)

實例 9

含有兩個 α -重氮- β -酮基酯單元及一個磺酸酯單元之式 I 三官能酯：8,16-重氮-2,5,10,14,19,22-六噁-12-(羥甲基)-12-甲基-7,9,15,17-四氧廿三烷之 4-氧基苯磺酸酯 (39) 之製備

步驟 1：

5-(羥甲基)-2,2,5-三甲基-1,3,-二噁烷 (31)

製備方法參見實例 8 之步驟 1。

五、發明說明 (54)

步驟 2 :

5-(羥甲基) -2,2,5-三甲基-1,3,-二噁烷之4-氟基苯
磺酸酯 (36)

將 5.77克 (36毫莫耳) 上述之化合物 31 加入 10.1克
(0.10莫耳) N-甲基嗎福啉中，並冷卻該混合物至 0℃
且攪拌之。經 10分鐘後，添加 8.07克 (40毫莫耳) 4-氟
基苯磺醯氯至該溶液中，於 0℃ 下攪拌該混合物 5 小時
，並加入 250毫升水及 150毫升二氯甲烷。分別以 100
毫升半飽和之磷酸二氫化鉀溶液洗滌其合併之有機相三
次，以水洗滌之直至呈中性，並以硫酸鈉乾燥之，且於
真空中蒸除溶劑，留下 9.8克褪黃色結晶，其實質上僅
含有所需之磺酸酯 36，其無需經進一步純化處理即可供
下一步驟之起始物質使用。

步驟 3 :

2-(羥甲基)-2-甲基-1,3-丙二醇之4-氟基苯磺酸酯 (37)

將 9.76克 (30毫莫耳) 於步驟 2 中製得之經保護磺
酸酯 36 加入 150毫升甲醇中，並逐滴加入 3N 鹽酸直至 pH
少於 5。接著加入 0.50克對-甲苯磺酸，於室溫下攪拌
該混合物 4.5小時，並添加氫氧化鉀甲醇溶液直至該混
合物呈微鹼性 (pH ≈ 8 至 9)。於真空中蒸除溶劑，並
藉管柱層析法於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑分離其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (55)

殘餘物，可得 5.2 克結晶狀產物 37。

步驟 4：

2, 5, 10, 14, 19, 22-六噁 -12- (羥甲基) -12- 甲基
-7, 9, 15, 17-四氧廿三烷之 4-氟基苯磺酸酯 (38)

將 2.85 克 (10.0 毫莫耳) 上述之化合物 37 與 5.21 克
(20.0 毫莫耳) 5- (3, 6-二噁 -1-羥基伸庚基) -2, 2-
二甲基 -1, 3-二噁烷 -4, 6-二酮一起引入 20 毫升丙酮中
，並緩慢溫熱該混合物；二氧化碳由約 60℃ 開始劇烈釋
放。迴流該溶液 2.5 小時，接著藉蒸餾作用去除溶劑，
冷卻該反應混合物，留下黑褐色油狀物，其含有 β - 酮
基酯 / 磺酸酯 38 為主要產物，其無需經進一步純化處理
即可於步驟 5 中使用。

步驟 5：

8, 16-重氮 -2, 5, 10, 14, 19, 22-六噁 -12- (羥甲基)
-12- 甲基 -7, 9, 15, 17-四氧廿三烷之 4-氟基苯磺酸酯 (39)

將上述之化合物 38 以其產量溶於 50 毫升乙腈中，並
冷卻該溶液至 0℃；於攪拌中添加 2.37 克 (12 毫莫耳)
甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著以保持溫度
不超過 5℃ 之速度逐滴添加 2.5 克 (25 毫莫耳) 三乙胺
。於此溫度下攪拌該混合物 1 小時，接著將其暖至室溫
。經 2 小時後，藉薄層層析法 (矽膠，二氯甲烷作為流

五、發明說明 (56)

洗劑) 於該混合物中不再測得甲苯磺醯疊氮化物。於 0℃ 下添加 1.82 克 (8.0 毫莫耳) 4-羧苯磺醯疊氮化物至該混合物中，並攪拌該混合物 30 分鐘。於室溫下再經 2 小時後，於真空中蒸除溶劑，並令其殘餘物溶取於二氯甲烷中。分別以 100 毫升 10% 氫氧化鉀水溶液洗滌該溶液三次，並分別以 80 毫升水洗滌三次；以硫酸鈉乾燥其有機相，於真空中蒸除其溶劑，留下一紅色油狀物，利用高度真空將其溶劑殘留物實質地去除。於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑進行管柱層析，可得實質上為無色之 α -重氮- β -酮基酯 / 磺酸酯 39，其具有下列之成分：

$C_{26}H_{31}N_5O_{13}S$	計算值：	C 47.8% H 4.8% N 10.7%
		S 4.9%
(MW 653.6)	實測值：	C 48.2% H 4.8% N 10.8%
		S 4.6%
IR (KBr): 2,143 cm^{-1} (C=N ₂)		

實例 10

含有四個 α -重氮- β -酮基酯單元及一個磺酸酯單元之式 I 五官能酯：1,2,10,11-四(4-環己基-3-重氮-2,4-二氧-1-嗎丁基)三甘油之 4-溴苯磺酸酯 (43) 之製備

步驟 1：

1,2,10,11-O-O-二(仲異丙基)三甘油之 4-溴苯磺酸酯

五、發明說明 (57)

(40)

將 20.0 克 (62.4 毫莫耳) 商業上可取得之 O, O - 二 (伸異丙基) 三甘油加入 25.2 克 (0.32 莫耳) 吡啶中，並冷卻該混合物至 0 °C 且攪拌之。經 20 分鐘後，添加 22.4 克 (87.6 毫莫耳) 4-溴苯磺醯氯至該溶液中，於 0 °C 下攪拌該混合物 4 小時，並於室溫下攪拌 30 分鐘，將其生成之沈澱物濾出，以水洗滌數次並溶取於 300 毫升二氯甲烷中。分離出有機相，接著以二氯甲烷萃取其水相，並分別以 200 毫升半飽和之磷酸二氫化鉀溶液洗滌其合併之有機相四次；接著以水洗滌該混合物至呈中性，並以硫酸鈉乾燥之；於真空中蒸除其溶劑，留下 29 克黃色油狀物，其呈半結晶態，且實質上僅含有磺酸酯 40，其無需經進一步純化處理即可供下一步驟之起始物質使用。

步驟 2 :

三甘油之 4-溴苯磺酸酯 (41)

將 14 克 (26 毫莫耳) 於步驟 1 製得之經保護三甘油磺酸酯 40 加入 80 毫升甲醇中，並逐滴加入 3N 鹽酸直至 pH 低於 5。接著添加 0.35 克對 - 甲苯磺酸，於室溫下攪拌該混合物 16 小時，且添加氫氧化鉀甲醇溶液直至該混合物呈微鹼性 (pH ≈ 8 至 9)。於真空中蒸除溶劑，留下一油狀物，其經以管柱層析法於矽膠上利用二氯甲烷 /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (58)

乙酸乙酯作為流洗劑予以分離，可得 9.8 克無色油狀之三甘油 6-磷酸酯 41。

步驟 3：

1, 2, 10, 11-四 (4-環己基 -2, 4-二氧 -1-噁丁基) 三甘油之 4-溴苯磷酸酯 (42)

令 3.2 克 (7.0 毫莫耳) 上述之三甘油 6-磷酸酯 41 與 7.7 克 (42 毫莫耳) 3-環己基 -3-氧代丙酸甲酯一起緩慢溫熱，迴流該均質混合物 2 小時，並於真空中蒸除其生成之甲醇及任何仍存在之 3-環己基 -3-氧代丙酸甲酯。冷卻該反應混合物，留下黑褐色粘稠之油狀物，其含有 β -酮基酯 / 磷酸酯 42，其無需經進一步純化處理即可於步驟 4 中使用。

步驟 4：

1, 2, 10, 11-四 (4-環己基 -3-重氮 -2, 4-二氧 -1-噁丁基) 三甘油之 4-溴苯磷酸酯 (43)

將上述之化合物 42 以其產量溶於 80 毫升乙腈中，並冷卻該溶液至 0 °C，於攪拌下添加 3.94 克 (20 毫莫耳) 甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著以保持溫度不超過 5 °C 之速度逐滴添加 3.5 克 (35 毫莫耳) 之三乙胺。於此溫度下攪拌該混合物 45 分鐘，接著將其暖至室溫。經 1.5 小時後，藉薄層層析法 (矽膠，二氯甲烷作為流洗劑) 不再測得甲苯磺醯疊氮化物。於 0 °C 下添加

五、發明說明 (57)

1.82克 (8.0毫莫耳) 4-羧苯磺醯疊氮化物至該混合物中，並攪拌該混合物45分鐘。於室溫下再經1.5小時後，於真空中蒸除溶劑，令其殘餘物溶取於二氯甲烷中，並分別以100毫升15%氫氧化鉀水溶液洗滌該溶液三次，接著以水洗滌該混合物至呈中性，並以硫酸鈉乾燥其有機相。蒸發後留下深紅色油狀物，利用高度真空將其溶劑殘餘物實質地去除。於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑進行管柱層析，可得4.2克實質上為無色之產物43，其具有下列之成分：

$C_{51}H_{63}BrN_9O_{17}S$	計算值：	C 52.3%	H 5.4%	N 9.6%
		S 2.7%		
(MW 1172.1)	實測值：	C 51.9%	H 5.6%	N 9.1%
		S 2.4%		

IR (KBr): 2,138 cm^{-1} (C=N₂)

實例 11

兩種式 I 五官能酯之異構混合物之製備，該五官能酯分別含有四個 α -重疊- β -酮基酯單元及一個磷酸酯單元：
 2-羥基 -1,1,3,3-四 (4-重氮 -5-環己基 -3,5-二氧 -2-噁戊基) 環己烷及 2- (3-重氮 -4-環己基 -2,4-二氧 -1-噁丁基) -1- (羥甲基) -1,3,3,-三 (4-重氮 -5-環己基 -3,5-二氧 -2-噁戊基) 環己烷之正丙磷酸酯 (48)

步驟 1：

五、發明說明 (60)

2-羟基 -1,1,3,3-四(羟基甲基)環己烷之異構 O, O -二伸
異丙基縮醛 (44)

添加 0.45 克對 - 甲苯磺酸至含有 16.2 克 (73.5 毫莫耳) 2-羟基 -1,1,3,3-四(羟基甲基)環己烷之 120 毫升丙酮中，並加熱該混合物至迴流。經 5.5 小時後，趁熱添加 1.35 克碳酸鉀以中和該溶液，並再攪拌該混合物 40 分鐘且令其於室溫下放置過夜。經由矽藻土過濾該混合物，並於真空中蒸除溶劑，留下約 35 毫升油狀殘餘物，於高度真空中藉蒸餾作用將其純化，可得 13.2 克無色油狀之異構醇之混合物 44。

步驟 2：

2-羟基 -1,1,3,3-四(羟基甲基)環己烷之異構 O, O 二伸異丙基縮醛之正丙磺酸酯 (45)

將 6.0 克 (20 毫莫耳) 上述之異構混合物 44 加入 12.1 克 (0.12 莫耳) N-甲基 - 嗎福啉中，並冷卻該混合物至 0℃ 且攪拌之。經 15 分鐘後，添加 3.42 克 (24 毫莫耳) 正丙磺醯氯至該溶液中，於 0℃ 下攪拌該混合物 3.5 小時，且加入 150 毫升冰水及 100 毫升二氯甲烷。分離出有機相以二氯甲烷萃取其水相，分別以 100 毫升水洗滌該合併之有機相五次，並以硫酸鈉乾燥之；於真空中蒸除溶劑，留下 4.3 克暗黃色油狀物，其含有異構磺酸酯 45，該粗產物無需經進一步純化處理即可供步驟

五、發明說明 (61)

3 之起始物質使用。

步驟 3 :

2-羟基 -1, 1, 3, 3-四 (羟基甲基) 環己烷之異構正丙磷酸酯 (46)

將 4.3 克 (10.6 毫莫耳) 於步驟 2 中製得之異構磷酸酯 45 加入 100 毫升甲醇中，並逐滴添加 3N 鹽酸直至 PH 低於 5；接著添加 0.65 克對 - 甲苯磺酸，於室溫下攪拌該混合物 3.5 小時，並添加氫氧化鉀甲醇溶液直至該混合物呈微鹼性 (PH ≈ 8 至 9)。於真空中蒸除溶劑，留下黃色油狀物；於矽膠上利用二氯甲烷 / 乙酸乙酯作為流洗劑進行管柱層析，可得 3.0 克無色油狀物 46。

步驟 4 :

2-羟基 -1, 1, 3, 3-四 (5-環己基 -3, 5-二氧 -2-噁戊基) 環己烷及 2- (4-環己基 -2, 4-二氧 -1-噁丁基) -1- (羟基甲基) -1, 3, 3-三 (5-環己基 -3, 5-二氧 -2-噁戊基) 環己烷之正丙磷酸酯 (47)

將 1.5 克 (4.6 毫莫耳) 之異構磷酸酯 46 與 4.67 克 (18.4 毫莫耳) 5- (1-環己基 -1-羟基伸甲基) -2, 2-二甲基 -1, 3-二噁烷 -4, 6-二酮一起加入 20 毫升丙酮中，並緩慢溫熱該混合物；二氧化碳由約 60℃ 開始劇烈釋放。迴流該溶液 2 小時，接著於真空中蒸除溶劑；冷卻該反應混合物，留下一黑褐色油狀物，其實質上僅含有所

五、發明說明 (62)

需之 β - 酮基酯 / 磷酸酯 47, 此異構混合物無需經進一步純化處理即可供下一步驟之起始物質使用。

步驟 5 :

2-羥基 - 1, 1, 3, 3-四 (4-重氮 - 5-環己基 - 3, 5-二氧 - 2-噁戊基) 環己烷及 2- (3-重氮 - 4-環己基 - 2, 4-二氧 - 1-噁丁基) - 1- (羥甲基) - 1, 3, 3-三 (4-重氮 - 5-環己基 - 3, 5-二氧 - 2-噁戊基) 環己烷之正丙磷酸酯 (48)

將上述之異構混合物 47 以其產量溶於 40 毫升乙腈中，並冷卻該溶液至 0 °C；於攪拌下添加 2.96 克 (15 毫莫耳) 甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著逐滴加入 2.8 克 (28 毫莫耳) 三乙胺，於此溫度下攪拌該混合物 1 小時，接著於室溫下攪拌 2 小時。於 0 °C 下添加 1.0 克 (4.4 毫莫耳) 4-羧基磺醯疊氮化物，並攪拌該混合物 45 分鐘。於室溫下經 1.5 小時後，於真空中蒸除溶劑，並保持於 -20 °C 下過夜。將該混合物暖至室溫，並令其殘餘物溶取於二氯甲烷中，且分別以 120 毫升 15 % 氫氧化鉀水溶液洗滌三次，並以硫酸鈉乾燥其有機相。蒸發後留下深紅色油狀物，利用高度真空將其溶劑殘餘物實質地去除。於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑進行管柱層析，可得 1.9 克實質上為無色之產物一異構之 α - 重氮 - β - 酮基酯 / 磷酸酯 48, 其具有下列之成分：

五、發明說明 (63)

$C_{49}H_{66}N_9O_{15}S$	計算值:	C 56.6% H 6.4% N 10.8%
		S 3.1%
(MW 1039.2)	實測值:	C 57.0% H 6.5% N 10.1%
		S 3.4%

IR (KBr): $2,138\text{ cm}^{-1}$ (C=N₂)

實例 12

含有四個 α -重氮- β -酮基酯單元及兩個磷酸酯單元之式 I 六官能酯：1,2,14,15-四(4-第三丁基-3-重氮-2,4-二氧-1-嗎丁基)四甘油之 6,10-雙(苯磷酸酯)(52)之製備

步驟 1：

1,2,14,15-O,O-二(伸異丙基)四甘油之 6,10-(苯磷酸酯)(49)

將 12.5 克 (31.7 毫莫耳) 商業上可取得之 1,2,14,15-O,O-二(伸異丙基)四甘油加入 32 克 (0.32 莫耳) N-甲基嗎福啉中，並冷卻該混合物至 0℃ 且攪拌之。經 30 分鐘後，添加 11.8 克 (67 毫莫耳) 苯磷醯氯至該溶液中；於 0℃ 下攪拌該混合物 8 小時且於室溫下攪拌 30 分鐘，並添加 300 毫升冰水及 200 毫升二氯甲烷至該懸浮液中。分離出有機相，接著以二氯甲烷萃取其水相，並分別以 150 毫升半飽和之磷酸二氫化鉀溶液洗滌其合併之有機相兩次；接著以水洗滌該混合物至呈中性，並利用硫酸鈉乾燥之，留下 14 克黃褐色油狀物，其含

五、發明說明 (64)

有經保護之四甘油 6,10-雙(磷酸酯) 49, 其無需經進一步純化處理即可於步驟2中使用。

步驟2:

四甘油之 6,10-雙(苯磷酸酯) (50)

將 11.8克 (17.5毫莫耳) 於步驟1中製得之經保護四甘油 49加入 180毫升甲醇中, 並逐滴添加 3N鹽酸直至 pH低於5。接著添加 0.65克對-甲苯磷酸, 於室溫下攪拌該混合物 14小時, 並添加氫氧化鉀甲醇溶液直至該混合物呈微鹼性 (pH \approx 8至9)。於真空中蒸除溶劑, 留下一油狀物, 其藉管柱層析法於矽膠上利用二氯甲烷/乙酸乙酯作為流洗劑予以分離, 可得 5.1克無色油狀之四甘油 6,10-雙(磷酸酯) 50。

步驟3:

1,2,14,15-四(4-第三丁基-2,4-二氧-1-嗎丁基)四甘油之 6,10-雙(苯磷酸酯) (51)

將 2.6克 (4.4毫莫耳) 上述之四甘油 6,10-雙(磷酸酯) 50與 4.0克 (17.6毫莫耳) 5-(2,2-二甲基-1-脛伸丙基)-2,2-二甲基-1,3-二嗎烷-4,6-二酮一起加入 30毫升丙酮中, 並緩慢溫熱該混合物; 二氧化碳由約 60 $^{\circ}$ C開始劇烈釋放。迴流該均質混合物 2.5小時, 接著於真空中蒸除溶劑, 冷卻該反應混合物, 留下一黑紅色粘稠油狀物, 其含有 β -酮基酯/磷酸酯 51, 其無

五、發明說明 (65)

需經進一步純化處理即可於步驟 4 中使用。

步驟 4 :

1, 2, 14, 15-四 (4-第三丁基 -3-重氮 -2, 4-二氧 -1-噁
丁基) 四甘油之 6, 10-雙 (苯磺酸酯) (52)

將上述之化合物 51 以其產量溶於 80 毫升乙腈中，並冷卻該混合物至 0 °C 於攪拌下添加 2.56 克 (13 毫莫耳) 甲苯磺醯疊氮化物至該冷卻之溶液中，接著以保持溫度不超過 5 °C 之速度逐滴添加 4.0 克 (40 毫莫耳) 三乙胺，於此溫度下攪拌該混合物 1 小時，接著於室溫下攪拌 2 小時。然後於 0 °C 下添加 1.14 克 (5.0 毫莫耳) 4-羧苯磺醯疊氮化物，並攪拌該混合物 1.5 時。於室溫下再經 1.5 小時後，於真空中蒸除溶劑，並令其殘餘物溶取於二氯甲烷中。分別以 80 毫升 20% 氫氧化鉀水溶液洗滌該溶液三次，並分別以 60 毫升水洗滌四次直至呈中性。利用硫酸鈉乾燥並藉蒸餾作用去除溶劑，可得一深紅色油狀物；利用高度真空將其溶劑殘餘物實質地去除。於矽膠上利用二氯甲烷作為流洗劑進行管柱層析可得 2.3 克 α -重氮- β -酮基酯 / 磺酸酯 52，其具有下列之成分：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (66)

$C_{52}H_{66}N_8O_{21}S_2$	計算值:	C 51.9% H 5.5% N 9.3%
		S 5.3%
(MW 1203.3)	實測值:	C 52.3% H 5.7% N 8.6%
		S 5.4%

IR (KBr): 2,136 cm^{-1} (C=N₂)

實例 13-72

其他以式 I 表示之化合物係藉類似上述實例而製得者，由於大量之化合物，於下面表中其係依式 I 中所述之可能變數加以表示；對作為分析值而言，氮之定量分析已足以提供足夠之資訊。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

201 號
81.3.14

A 6
B 6

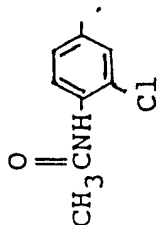
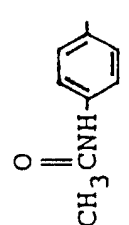
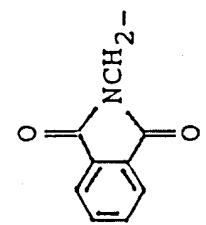
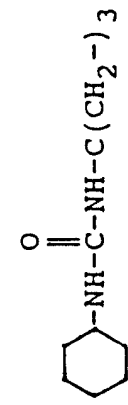
五、發明說明 (67)

號 續	R ¹	R ²	X	N計算值/實測值%	
				3	1
13	tBu-	pCH ₃ -C ₆ H ₄ -	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	3	10, 18/10, 4
14	C ₆ H ₁₁ -	Ph-	"	3	9, 52/ 9, 5
15	$\text{CH}_3\text{OCC}_2\text{H}_4\text{-}$ O	pBr-C ₆ H ₄ -	"	3	8, 30/ 8, 1
16	$\text{CH}_3\text{-C-C}_2\text{H}_4\text{-}$ O	oNO ₂ -C ₆ H ₄ -	"	3	11, 49/11, 7
17	PhCH ₂ OCH ₂ -	iPr-	"	3	8, 88/ 8, 6
18	C ₆ H ₁₁ -	pCH ₃ -C ₆ H ₄ -	CH ₃ -C(CH ₂ -) ₃	3	8, 88/ 8, 8
19	nBu-	nBu-	"	3	10, 29/10, 3
20	tBu-	Cl(CH ₂) ₃ -	"	3	9, 92/ 9, 7
21	nC ₈ H ₁₇ -	iPr-	"	3	8, 72/ 8, 6
22	Ph(CH ₂) ₂ -	pNO ₂ -C ₆ H ₄ -	"	3	11, 66/11, 3
23	C ₆ H ₁₁ -	CH ₃ SO ₂ CH ₂ -	"	3	8, 86/ 8, 7
24	tBu-	pBr-C ₆ H ₄ -	"	3	8, 71/ 8, 9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

五、發明說明 (68)

編號	R ¹	R ²	X	N計算值/實測值%
25	C ₆ H ₁₁ -	pCH ₃ -C ₆ H ₄ -	CH ₃ CH ₂ -C(CH ₂ -) ₃	3 1 8,69/ 8,8
26	C ₆ H ₁₁ -	pBr-C ₆ H ₄ -	"	3 1 7,90/ 7,9
27	C ₆ H ₁₁ -	pCF ₃ -C ₆ H ₄ -	"	3 1 8,02/ 8,3
28	C ₆ H ₁₁ -		"	3 1 9,70/ 9,7
29	tBu-	PhCH ₂ -	"	3 1 9,45/ 9,5
30	CH ₃ OCC ₂ H ₄ -		"	3 1 10,07/10,0
31	nBu-	pCH ₃ -C ₆ H ₄ -	N(CH ₂ CH ₂ -) ₃	3 1 12,38/12,5
32	iBu-	pCN-C ₆ H ₄ -	"	3 1 14,58/14,2
33		PhCH ₂ -		3 1 12,30/12,1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

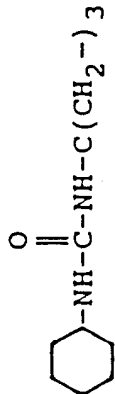

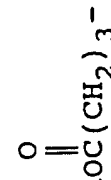
.....裝.....訂.....線.....

201729

年 月 日
81. 2. 14

A 6
B 6

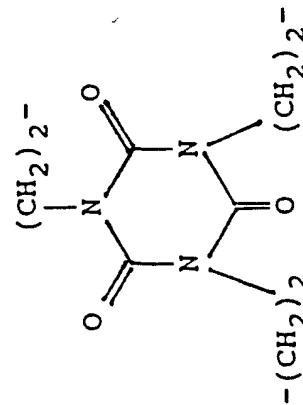
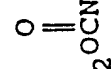

五、發明說明 (69.)

編號	R ¹	R ²	X	N計算值/實測值%
34	nC ₈ H ₁₇ -	p(tBu)-C ₆ H ₄ -		3 1 9,78 / 9,6
35	CH ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₂ -	Cl ₃ C-	"	3 1 10,56 / 10,6
36		H ₃ C-	"	3 1 12,30 / 12,1
37	nC ₈ H ₁₇ -	Ph-	"	3 1 10,55 / 10,3
38	nC ₁₇ H ₃₅ -	pCF ₃ -C ₆ H ₄ -	"	3 1 7,52 / 7,6
39	Ph(CH ₂) ₂ -	H ₃ C-	"	3 1 11,69 / 11,8
40		p(tBu)-C ₆ H ₄ -	"	3 1 9,81 / 9,7
41	nC ₁₀ H ₂₁ -	ONO ₂ -C ₆ H ₄ -	"	3 1 10,92 / 10,6

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....)





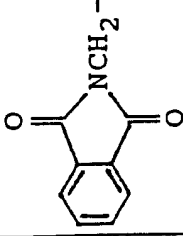
五、發明說明 (69-1)

編號	R ¹	R ²	X	N計算值/實測值%
42	tBu-	pCH ₃ -C ₆ H ₄ -		3 1 13, 62/13, 5
43	C ₆ H ₁₁ -	Ph-	"	3 1 12, 94/12, 7
44	C ₄ H ₇ -	H ₃ C-	"	3 1 15, 33/14, 9
45	PhCH ₂ OCNHCH ₂ - 	p(tBu)-C ₆ H ₄ -	"	3 1 12, 92/12, 9
46	nC ₆ H ₁₃ -	pCF ₃ -C ₆ H ₄ -	CH ₃ C( -OC ₂ H ₄ -) 3	3 1 5, 84/ 5, 9
47	PhOCH ₂ -	ONO ₂ -C ₆ H ₄ -	"	3 1 7, 15/ 7, 2
48	C ₆ H ₁₁ -	Cl(CH ₂) ₃ -	"	3 1 6, 31/ 6, 3
49	CH ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₂ -	Ph-	"	3 1 6, 23/ 6, 0
50	C ₆ H ₁₁ -	nBu-	C(CH ₂ -) ₄	4 1 10, 63/10, 4
51	PhOCH ₂ -	CH ₃ SO ₂ CH ₂ -	"	4 1 9, 35/ 9, 7
52	PhCH ₂ -	pCH ₃ -C ₆ H ₄ -	"	4 1 9, 90/10, 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....)

五、發明說明 (69) 2

編號	R ¹	R ²	X	N計算值/實測值%
53	C ₆ H ₁₁ -	CH ₃ CO-NH- 	NH-CO-NH-C(C ₂ H ₅)-CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - NH-CO-NH-C(C ₂ H ₅)-CH ₂ - 	4 1 13, 63/13, 5
54	Ph(CH ₂) ₂ -	CH ₃ CO-NH- 	"	4 1 12, 52/12, 5
55	tBu-	p(tBu)-C ₆ H ₄ -	NH-CO-NH-C(C ₂ H ₅)-CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - NH-CO-NH-C(C ₂ H ₅)-CH ₂ - 	4 1 13, 25/13, 2
56	nC ₈ H ₁₇ -	Ph-	"	4 1 11, 98/11, 8
57	PhCH ₂ OCH ₂ -	pCN-C ₆ H ₄ -	-(CH ₂) ₂ -O-CO-NH-C(CH ₂ -) ₃	4 1 10, 95/10, 7
58	C ₆ H ₁₁ -	pNO ₂ -C ₆ H ₄ -	"	4 1 12, 06/12, 0
59		pBr-C ₆ H ₄ -	(-CH ₂) ₂ N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₂ -) ₂	4 1 12, 59/12, 2
60	iBu-	PCF ₃ -C ₆ H ₄ -	"	4 1 12, 44/12, 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....)

五、發明說明 (69)-3

編號	R ¹	R ²	X	N計算值/實測值%
61	C ₆ H ₁₁ -	Cl(CH ₂) ₃ -		5 1 10,44/10,1
62	tBu-	pCH ₃ -C ₆ H ₄ -	"	5 1 10,40/11,0
63	PhOCH ₂ -	H ₃ C-	"	5 1 10,12/10,5
64	C ₆ H ₁₁ -	Ph-	-CH ₂ CHCH ₂ OCH ₂ CHCH ₂ OCH ₂ CHCH ₂ -	5 1 10,25/10,5
65	C ₆ H ₁₁ -	pCH ₃ -C ₆ H ₄ -	"	5 1 10,12/10,1
66	C ₆ H ₁₁ -		"	5 1 10,23/ 9,8
67	C ₆ H ₁₁ -	H ₃ C-	(-CH ₂) ₃ C-CH ₂ OCH ₂ -C(CH ₂ -) ₃	6 2 9,98/10,1
68	tBu-	H ₃ C-	"	6 2 11,00/11,0
69	C ₆ H ₁₁ -	pCH ₃ -C ₆ H ₄ -	-CH ₂ CHCH ₂ (OCH ₂ CHCH ₂) ₂ OCH ₂ CHCH ₂ -	6 2 8,49/ 8,2
70	C ₆ H ₁₁ -	pBr-C ₆ H ₄ -		8 2 9,81/ 9,6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....)

五、發明說明 (70)

編號	R ¹	R ²	X	m	n	N計算值/實測值%
71	C ₆ H ₁₁ -	iPr-	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2- \left(\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2 \\ \\ \text{CH}_2- \end{array} \right)_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \end{array} \\ \end{array} $	8	2	11.30/11.0
72	C ₆ H ₁₁ -	pCF ₃ -C ₆ H ₄ -	"	8	3	7.76/ 7.4

o = 鄰位 (1, 2-雙取代)

p = 對位 (1, 4-雙取代)

n = 無分支之烷基鏈

i = 異 - 分支狀烷基鏈

t = 第三 - 分支狀烷基鏈

Bu = 丁基

Pr = 丙基

Ph = 苯基

C₆H₁₁ = 環己基

C₄H₇ = 環丁基

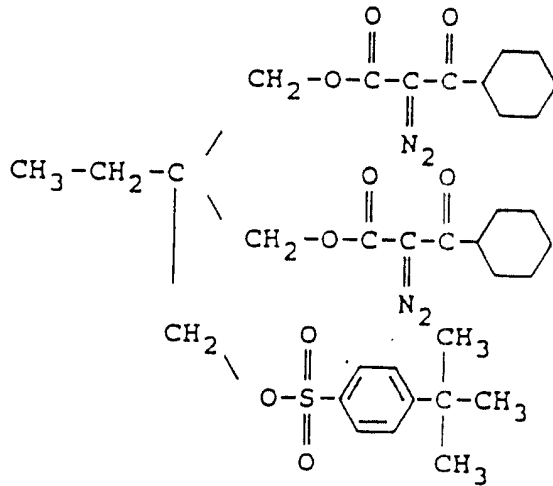
獲自實例 1 至 12 之產物 (化合物 5、 9、 13、 17、 22、 27、 30、 35、 39、 43、 48、 及 52) 乃以圖形結構式於下面表示：

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

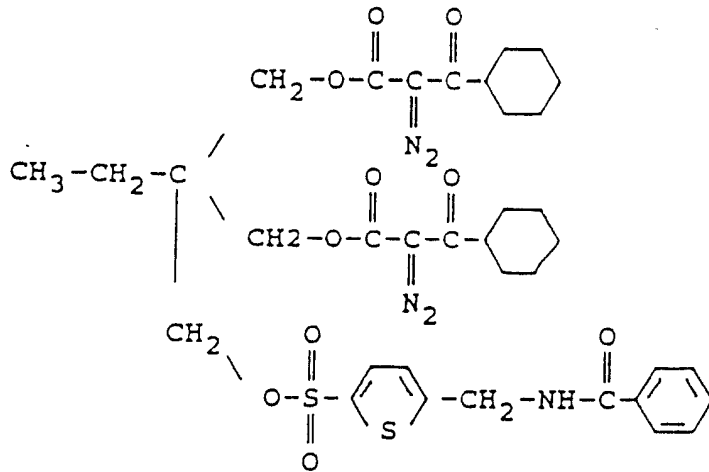
裝
訂
線

五、發明說明 (71)

實例1. 化合物5



實例2. 化合物9

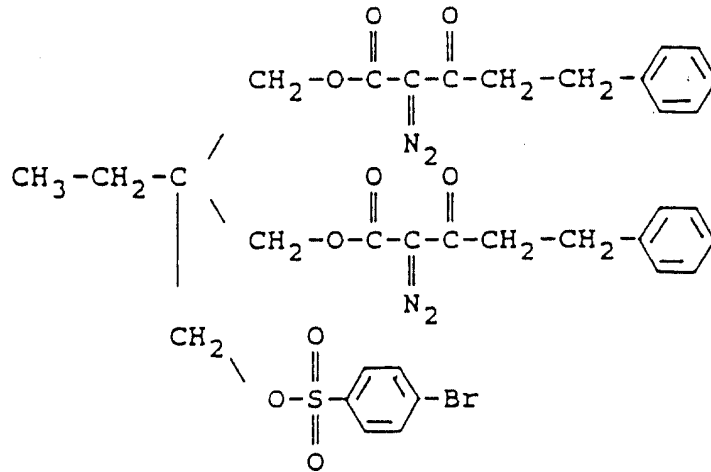
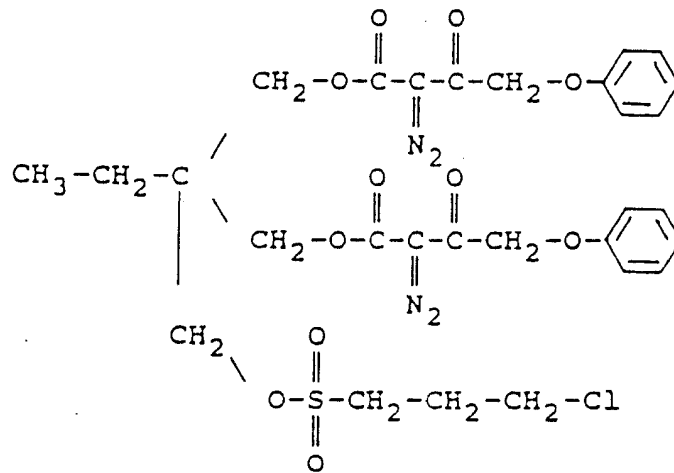


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

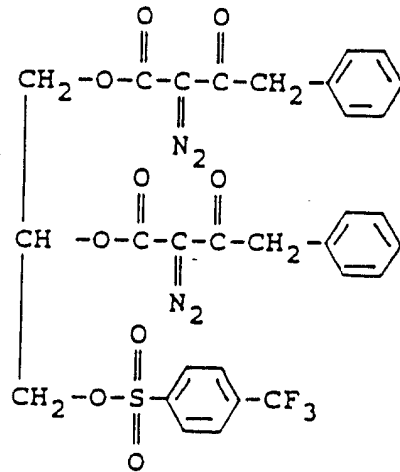
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (72)

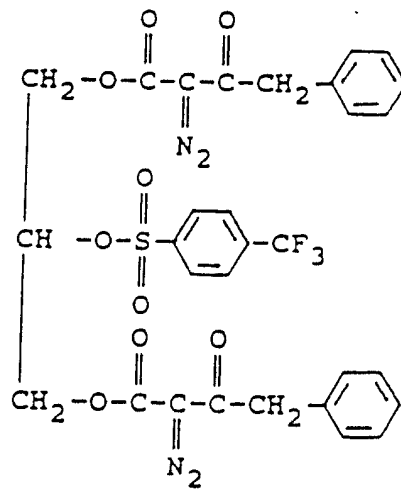
實例 3, 化合物 13實例 4, 化合物 17

五、發明說明 (73)

實例 5, 化合物 22



異構混合物

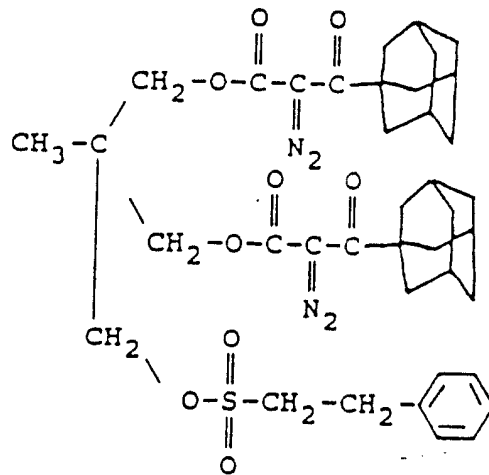


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

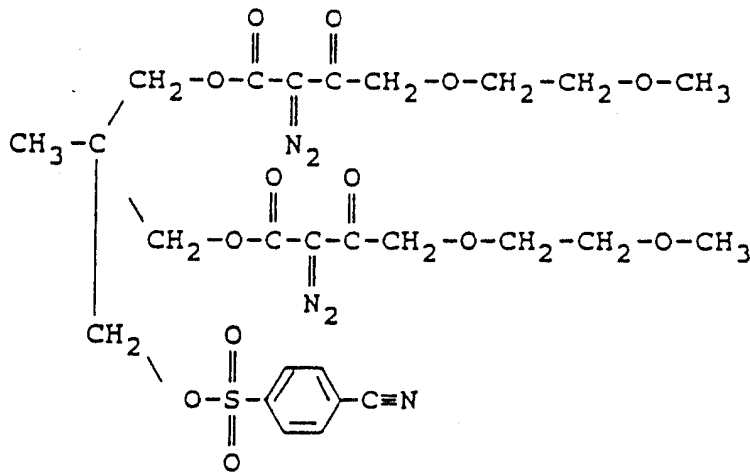
裝
訂
線

五、發明說明 (75)

實例 8, 化合物 35

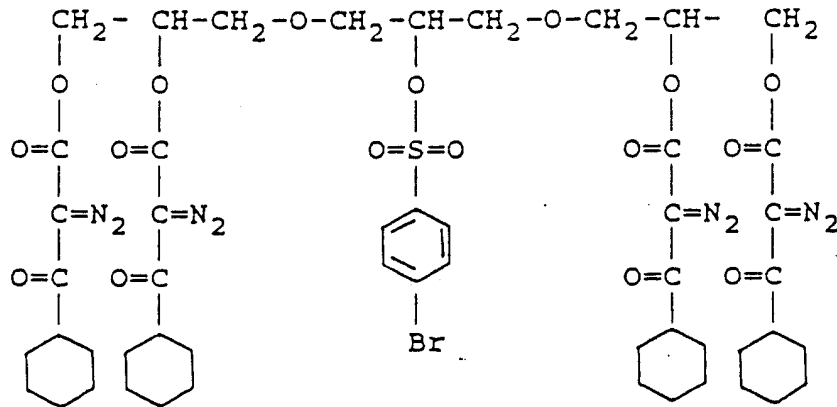


實例 9, 化合物 39



五、發明說明 (76)

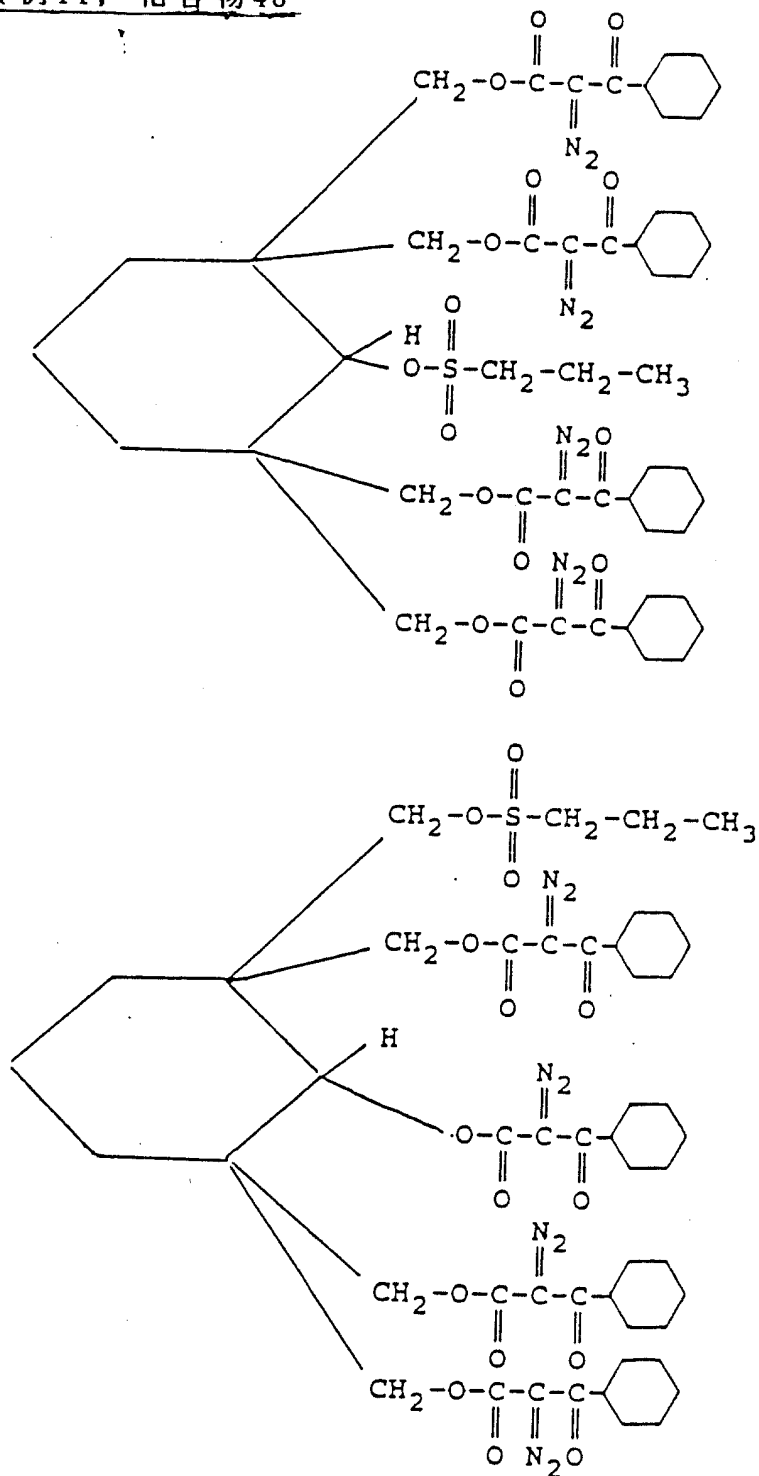
實例 10, 化合物 43



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (77)
實例 11, 化合物 48

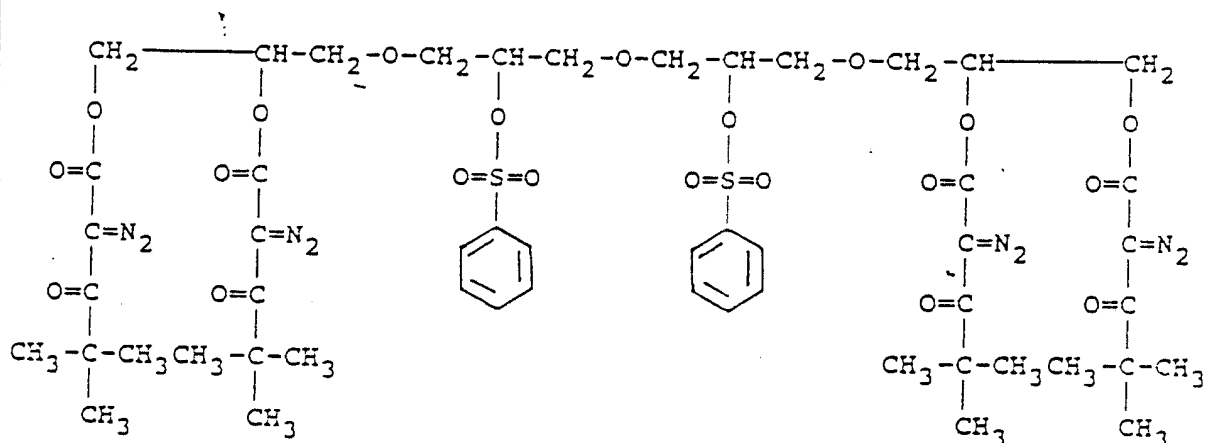


異構混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (78)

實例 12, 化合物 52實例 73 (比較實例)

以類似實例 9 (步驟 4) 之方式, 將 9.62 克 (80 毫莫耳) 2-(羥甲基)-2-甲基-1,3-丙二醇轉變為三官能之 β -酮基酯, 但此處係採用 62.5 克 (0.24 莫耳) 之 5-(3,6-二噁-1-羥伸庚基)-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮, 因此 R^1 為 (如同實例 9)

$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 但 n 為 0。

接著化合物 53, 如同實例 9 (步驟 5) 中所述方式, 與 31.6 克 (160 毫莫耳) 甲苯磺醯疊氮化物、30.4 克 (300 毫莫耳) 三乙胺及 18.2 克 (80 毫莫耳) 4-羧基苯磺醯疊氮化物反應生成相對之式 I 三官能 α -重氮- β -酮基酯 (54) ($n = 0$); 該粗產物乃由乙醇中再結晶出來。

五、發明說明 (79.)

$C_{27}H_{38}N_6O_{15}$	計算值：	C 47.23 %	H 5.58 %	N 12.24 %
(MW 686.6)	實測值：	C 47.4 %	H 5.5 %	N 11.8 %

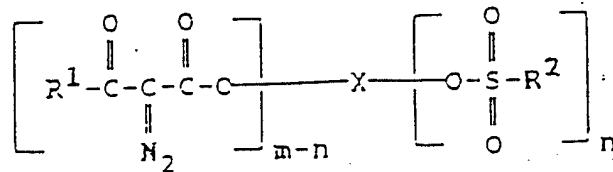
如同德國專利申請案 P 40 14 648 中所說明者，含有實例 73 之化合物 54 作為光活性成分之光敏感性混合物具有與本發明式 I 化合物相若之漂出性質，但其影像 - 區別性質則非令人滿意。

.....
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....
裝.....訂.....線.....

四、中文發明摘要(發明之名稱): 含有 α -重氮- β -酮基酯單元及磷酸酯單元之多官能化合物及其製法

本案係揭示多官能之式 I α -重氮- β -酮基酯 / 磷酸酯類



式中

R^1 及 R^2 各自獨立地為一具有 4 至 20 個碳原子之脂族、環脂族、芳脂族或芳族基，其各 CH_2 基可被氧或硫原子或被 N 或 NH 基置換及 / 或含有酮基，

X 為一具有 2 至 22 個碳原子之脂族、環脂族、碳環系、雜環系或芳脂族基，其各 CH_2 基可被氧或硫原子或被下列基團取代：

$-\text{NR}^3-$ ， $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ， $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3-$ ，

$-\text{C}(\text{O})-\text{N}-$ ， $-\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^4-$ ， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3-$ ，

$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 或者 CH 基可被 $-\text{N}-$ 置換

，其中

R^3 及 R^4 各自獨立地為氫或一脂族、碳環系或芳脂族基。

該等化合物係用作輻射 - 敏感性混合物中之光活性成份。

(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

附註：本案已向

德 國 (地區) 申請專利，申請日期：

1990年 5月 8日

案號：

P 40 14 649.9

修正
82.1.20 補送

公告本

專利申請案第80-104078號
R0C Patent Appln. No.80 104078
修正之中文說明書第1.2.及2-A頁 - 附件二
Amended Pages 1.2 and 2-A of the
Chinese Specification - Encl. II
(民國 82 年 1 月 21 日送呈)
(Submitted on January 21, 1993)
82.1.21.1993 p.1.2.2A, Claim
81.2.14.819 p.20, P69-71, 71-1~21-3, 72, 81.

申請日期	80.5.25
案號	80104078
類別	C07C 309/39, 309/30, 309/31, 309/04, C07D 333/34, G03F 7/02

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱 創作	中文	含有 α -重氮- β -酮基酯單元及磺酸酯單元之多官能化合物及其製法。
	英文	Novel polyfunctional compounds containing α -diazo- β -keto ester units and sulfonate units and a process for their preparation
二、發明人 創作	姓名	1. 羅赫斯(Horst Roeschert) 2. 帕喬治(Georg Pawlowski) 3. 梅漢斯(Hans-Joachim Merrem) 4. 達瑞福(Ralph Dammel)
	籍貫 (國籍)	1. ~4. 皆德國
三、申請人	住、居所	1. 德國海奧伯城芬絲伯街16號 Am Pfingstborn 16 6531 Ober-Hilbersheim Federal Republic of Germany 2. 德國威斯登城史福茲街34號 Fritz-Kalle-Strasse 34 6200 Wiesbaden Federal Republic of Germany 3. 美國新澤西州瑞北克市艾迪生街47號 47 Addison Drive Basking Ridge, NJ. 07920 U. S. A. 4. 德國溫克蘭城魁爾伯街16號 Im Quellborn 16 6501 Klein-Winternheim Federal Republic of Germany
	姓名 (名稱)	德商赫斯脫化工廠股份有限公司 Hoechst Aktiengesellschaft
三、申請人	籍貫 (國籍)	德國
	住、居所 (事務所)	德國法蘭克福城6230號 6230 Frankfurt am Main 80, Federal Republic of Germany
三、申請人	代表人 姓名	安哈德·亞伯特(Dr. Albrecht Engelhardt) 烏利希·特高(Dr. Ulrich Tergau)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

8201729

A7
B7
C7
D7

公告本

六、申請專利範圍

專利申請案第 80 104078 號

ROC Patent Appln. No. 80 104078

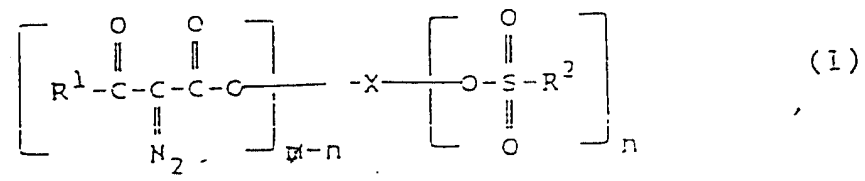
修正之申請專利範圍中文本 - 附件一

Amended Claims in Chinese - Encl. I

(民國 82 年 1 月 21 日送呈)

(Submitted on January 21, 1993)

1. 一種式 (I) 之含有 α -重氮- β -酮基酯單元及磺酸酯單元之多官能化合物



式中

R^1 代表 $(\text{C}_1 - \text{C}_{20})$ 烷基、 $(\text{C}_4 - \text{C}_6)$ 環烷基、苯基、 $(\text{C}_1 - \text{C}_6)$ 烷基，其中個別之伸甲基可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{CO}-$ 取代，或表酞醯亞胺甲基，

R^2 選擇地經氯取代之 $(\text{C}_1 - \text{C}_4)$ 烷基、選擇地經氯、溴、硝基、乙醯胺基、氰基、 $(\text{C}_1 - \text{C}_4)$ 烷基或三氟甲基取代之苯基、苄基、甲磺醯甲基、或 5-苯甲醯胺基甲基-磺苯-2-基，

X 代表一含有 2 至 15 個碳原子之烷之 m -價基團，其中個別之伸甲基可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^3 - \text{C}(\text{O}) - \text{NR}^4$ 、 $-\text{O} - \text{C}(\text{O})$

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

201729

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

$-NR^3-$ 、 (C_4-C_6) 伸環烷基或伸苯基取代，且個別之次
甲基可被 $-N-$ 或三吡-1,3,5-三基取代，其中 R^3 及 R^4 表氫、
 (C_1-C_3) 烷基或苯基，

■ 代表 2 至 8 之整數，且

n 為 1 至 3 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之多官能化合物，其中 R^1 、 R^2 及
/ 或 X 係經 (C_1-C_3) 烷基、 (C_1-C_3) 烷氧基、鹵素，氨
基或腓基（尤其是 (C_1-C_3) 烷基或 (C_1-C_3) 烷氧基）
取代。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之多官能化合物，其中若 R^1
及 / 或 R^2 為酯族基團且若這些基團係經取代，其係含有
4 至 10 個鍵成員。
4. 如申請專利範圍第 3 項之多官能化合物，其中 CH_2 基業
經置換，特別是被氧原子、 $-NH-$ 基或酮基置換，因此這
些基團含有醚基、酮基、酯基、醯胺基及 / 或醯亞胺基
。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之多官能化合物，其中當 R^1
為一脂族基且若此基係未經取代，則其含有至多達 20 個
鍵成員。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之多官能化合物，其中 R^1 及
/ 或 R^2 為具有 4、5、6 或 12 個（尤其是 4、5、或 6
個，特別是 6 個）環成員之環脂族基且，特別是，未經
取代。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之多官能化合物，其中 R^1 及
/ 或 R^2 為脂基部份具有 2 至 11 個（尤其是 2 至 5 個）鍵

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

201729

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

- 成員之芳脂族基。
8. 如申請專利範圍第7項之多官能化合物，其中若 R^1 及/
或 R^2 基之脂基部分係具有純碳鏈，則其含有1或2個鏈
成員。
 9. 如申請專利範圍第7項之多官能化合物，其中若 R^2 基之
脂基部分中之 CH_2 基業經雜原子置換，則其含有3至5
個鏈成員。
 10. 如申請專利範圍第1或2項之多官能化合物，其中若 R^2
係一未經取代之脂族基，則此基含有1至8個鏈成員。
 11. 如申請專利範圍第1或2項之多官能化合物，其中於X
基中之 CH_2 基最多5個（尤其是3個）係經雜原子或該
等基團予以置換。
 12. 如申請專利範圍第1或2項之多官能化合物，其中X基
係脂族且未經取代且具有最多6個碳原子之基。
 13. 如申請專利範圍第12項之多官能化合物，其含有最多一
個C-C多鍵。
 14. 如申請專利範圍第11項之多官能化合物，其中置換 CH_2
基之雜原子為同一種類者。
 15. 如申請專利範圍第11項之多官能化合物，其中若一個CH
基業經-N-取代，則無進一步之取代情形存在於X基中。
 16. 如申請專利範圍第11項之多官能化合物，其中X為一環
脂族基，其中環脂基部分係未經取代且係與脂基部分之
 CH_2 基毗鄰，該脂基部分係經一雜原子或申請專利範圍
第1項之基團所取代。
 17. 如申請專利範圍第16項之多官能化合物，其中環脂基部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

六、申請專利範圍

分係直接毗鄰，特別是下列基團之，一氮原子：



18 如申請專利範圍第16項之多官能化合物，其中環脂基部分

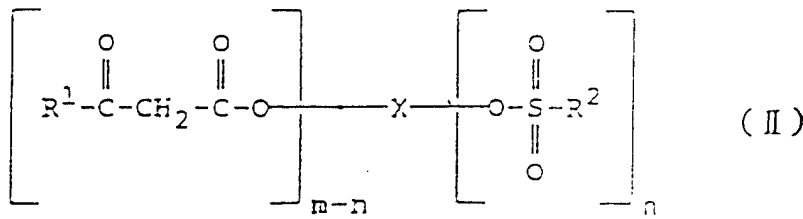
分係經由一伸乙基連接至基團 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 之氧原子。

19 如申請專利範圍第11項之多官能化合物，其中X為一芳酯族基，其中芳基部分為（特別是）苯基或伸苯基，其係經由一雜原子連接至此基之脂基部分。

20 如申請專利範圍第1或2項之多官能化合物，其中m為3至8之整數，且n為1至3之整數。

21 如申請專利範圍第20項之多官能化合物，其中m為3至6之整數，且n為1或2。

22 一種製備如申請專利範圍第1項之多官能化合物之方法，其包括將式II之β-酮基酯/磷酸酯



式中 R^1 、 R^2 、X、m及n之定義如申請專利範圍第1項中所述者，

溶於5至50倍量之適當溶劑中，並令其與1至1.3倍過量之重氮移轉試劑及鹼（宜為三級胺）反應，由反應混合物中去除過量之試劑及溶劑，令其溶取於一與水不混

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

打

線

六、申請專利範圍

溶之溶劑中，以氫氧化鉀溶液洗滌該溶液，接著以水洗滌之直至呈中性，且利用適合之乾燥劑乾燥之後分離出產物。

- 23 如申請專利範圍第22項之方法，其中該溶劑具有30℃至140℃之沸點，且經冷卻至-15℃至+15℃。
- 24 如申請專利範圍第22或23項之方法，其中所採用之重氮移轉試劑係一種脂族或芳族之磺醯疊氮化物。
- 25 如申請專利範圍第22或23項之方法，其中於所有之試劑添加完全後，攪拌該混合物5至50分鐘，接著於室溫下攪拌1至24小時（宜為2至4小時）。
- 26 如申請專利範圍第22或23項之方法，其中 β -酮基酯／磺酸酯係與重氮移轉試劑一起引入溶劑中，接著添加鹼。
- 27 如申請專利範圍第22或23項之方法，其中 β -酮基酯／磺酸酯係與鹼一起預溶於溶劑中，並添加重氮移轉試劑。
- 28 如申請專利範圍第22或23項之方法，其中 β -酮基酯／磺酸酯係先經0.7至0.9倍過量之重氮移轉試劑予以置換，接著添加所有之鹼，溫熱該混合物至室溫，且經冷卻後，添加0.6至0.1倍過量之重氮移轉試劑。
- 29 如申請專利範圍第22或23項之方法，其中添加之鹼之使用量係與重氮移轉試劑之使用量等莫耳。

（請先閱讀請背面之注意事項再填寫本頁）

裝

打

線