

381070

公 告 本

申請日期	87. 7. 5
案 號	87110689
類 別	C07B 43/00 C07C 209/00

A4  
C4

381070

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書  
新 型

一、發明 名稱	中 文	單核芳族化合物和含至少一芳族環的多核化合物在鈀複合觸媒存在下之氨化方法
	英 文	PROCESS FOR THE AMINATION OF MONONUCLEAR, AROMATIC COMPOUNDS AND POLYNUCLEAR COMPOUNDS CONTAINING AT LEAST ONE AROMATIC RING IN THE PRESENCE OF A PALLADIUM COMPLEX CATALYST
二、發明 人	姓 名	(1)巴奇、(2)詹斯奇、(3)肯尼貝爾、(4)伍納爾
	國 籍	德國
	住、居所	(1)德國馬伯格市艾葛布倫26號 (2)德國諾得里市帕尼爾路6號 (3)德國馬伯格市倫尼斯特街2號 (4)德國馬伯格市安貝里塔街49號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商·西蘭尼斯公司
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國法蘭克福市魯爾吉亞14號
	代 表 人 名 姓	柯潘諾 沙麥特

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期：1997年7月4日  
案號：197 28 760.3

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 )

本發明係關於單核芳族化合物和含至少一芳族環的多核化合物，在含鈮複合觸媒存在下之氮化方法。

芳族化合物中過渡金屬催化之親核取代物，在合成有機化學方面有某些重要性。已知在均質有機相內進行芳族化合物內鎳和鈮催化 C-C 偶合反應。

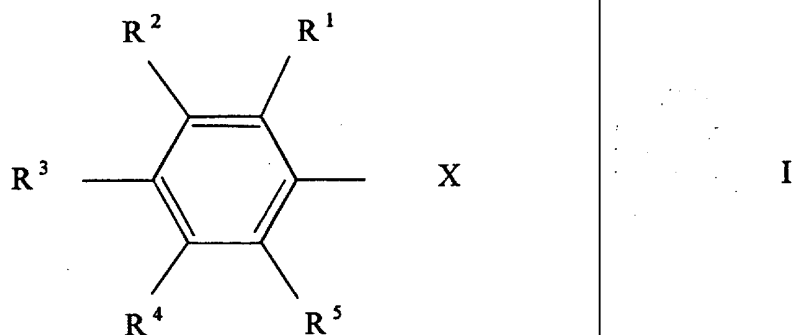
Synlett 1997, 329-340 進一步揭示芳基鹵與醴胺化錫或胺類在有機相內的氮化，可在鈮複合觸媒存在下進行。在此 C-N 偶合中，使用三(磷甲苯基)胺或双(二苯基磷)二茂鐵，做為鈮複合觸媒的配位基。J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 7215-7216 揭示，為了芳基化合物的氮化，亦可使用 2,2'-双(二苯基磷基)-1,1'-聯基(BINAP)做為鈮複合觸媒。特丁酸鈉用做此等反應內之鹼。從反應混合物分離生成物，並回收有機反應混合物內所含複合觸媒，往往涉及相當的複雜性，例如在此等情況下的蒸餾。

本發明之目的，在於提供單核芳族化合物和含至少一芳族環的新穎氮化方法，其中反應生成物的分離和從反應混合物回收複合觸媒二者，均可以簡單方式接續進行。

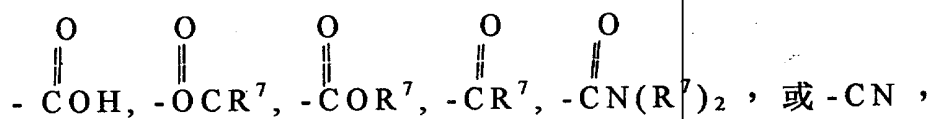
此目的之達成是利用單核芳族化合物和含至少一芳族環的多核化合物之氮化方法，即令芳族化合物和含至少一芳族環的多核化合物，與伯胺或仲胺類，在鹼和鈮複合觸媒存在下反應，其中程序係在水存在下進行，而鈮複合觸媒含有機水溶性磷配位基，為鈮的莫耳過量。

本發明製法可用的單核芳族化合物，包含式 I 的芳基化合物：

## 五、發明說明(2)



其中 X 爲鹵素、 $-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)$  或  $-(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{CH}_3)$ ，而  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$  相同或不同，爲氫、氟、未被取代或被取代苯基、 $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷基、具有非終端  $\text{C}=\text{C}$  雙鍵的  $\text{C}_3-\text{C}_6$  烯基、具有非終端  $\text{C}\equiv\text{C}$  三鍵的  $\text{C}_3-\text{C}_6$  炔基、或  $-\text{OR}^6$  基，其中  $\text{R}^6$  爲氫、未被取代或被取代苯基、 $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_6$  烯基、 $\text{C}_6$  芳基，或爲



其中  $\text{R}^7$  相同或不同，爲  $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_6$  烯基、未被取代或被取代苯基。

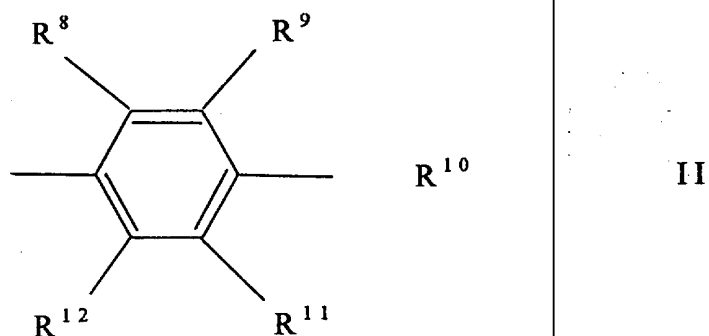
X 以氯、溴或碘爲佳。

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$  相同或不同，可爲  $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷基、具有非終端  $\text{C}=\text{C}$  雙鍵之  $\text{C}_3-\text{C}_6$  烯基、具有非終端  $\text{C}\equiv\text{C}$  三鍵之  $\text{C}_3-\text{C}_6$  炔基，各爲直鏈或支鏈，環型或非環型。 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$

以  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}^7, -\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OR}^7$  或  $\text{C}\equiv\text{N}$  爲佳。

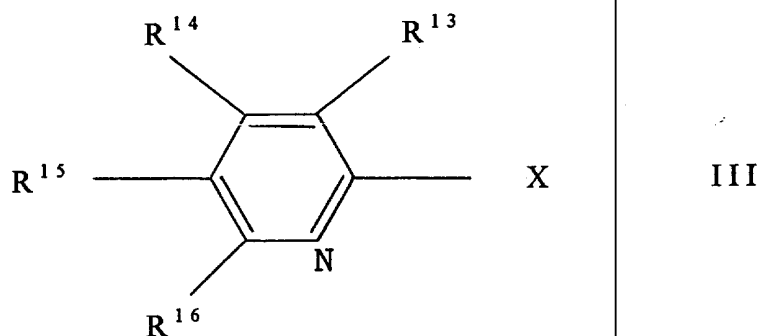
如有需要，苯環可在  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  中取代，可以下式 II 說明：

五、發明說明 ( 3 )



其中  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$  相同或不同，為  $C_1-C_4$  烷基、 $C_2-C_4$  烯基、苯基或苄基。

本發明製法中可成功使用的其他單核芳族化合物，為式 III 之吡啶化合物：



其中 X 為鹵素、 $-(SO_2-CF_3)$  或  $-(SO_2-C_6H_4-p-CH_3)$ ，而  $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  相同或不同，為氫、氟、未被取代或取代苯基、 $C_1-C_6$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_6$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵的  $C_3-C_6$  炔基、 $-OR^{17}$  基，其中  $R^{17}$  為氫、未被取代或被取代的苯基、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_6$  烯基、 $C_6$  芳基，或為

$$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OH}, -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{R}^{18}, -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OR}^{18}, -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{R}^{18}, -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{N}(\text{R}^{18})_2, \text{ 或 } -\text{CN}$$

其中  $R^{18}$  相同或不同，為  $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_6$  烯基、

(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)

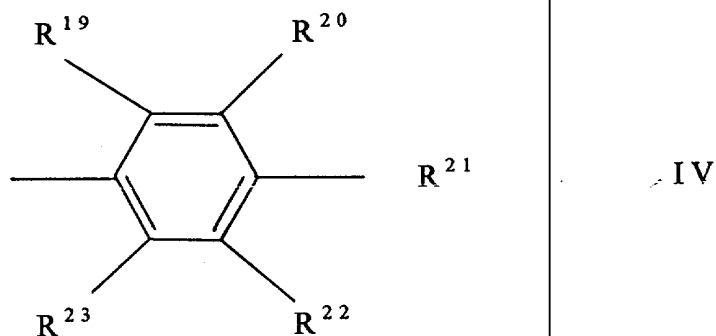
未被取代或被取代苯基。

X 為氯、溴或碘為佳。

$R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  相同或不同，可為  $C_1-C_6$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_6$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_6$  炔基，各為直鏈或支鏈，環型或非環型， $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  以氫、



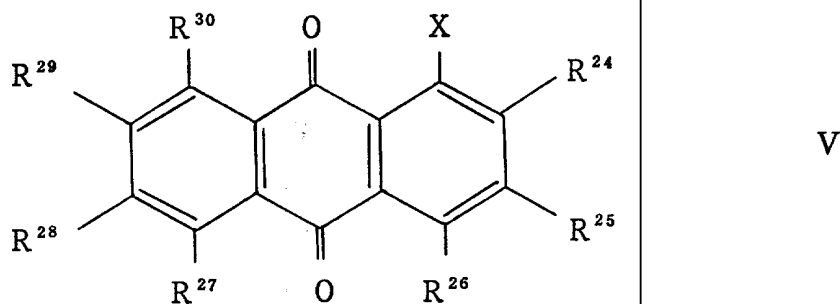
如有需要，苯基可在  $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$  內取代，可由下式 IV 表示：



其中  $R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}$  相同或不同，為  $C_1-C_4$  烷基、 $C_2-C_4$  烯基、苯基或苄基。

新製法可用於含至少一芳族環的多核化合物之氫化。

式 V 之蔥醌可特別成功氫化：



五、發明說明(5)

其中 X 為鹵素、 $-(SO_2-CF_3)$  或  $-(SO_2-C_6H_4-p-CH_3)$ ，而  $R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}$  相同或不同，為氫、氟、氯、未被取代或被取代苯基、 $C_1-C_6$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_6$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵的  $C_3-C_6$  炔基、 $-OR^{31}$  基，其中  $R^{31}$  為氫、未被取代或被取代苯基、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_6$  烯基、 $C_6$  芳基，或為

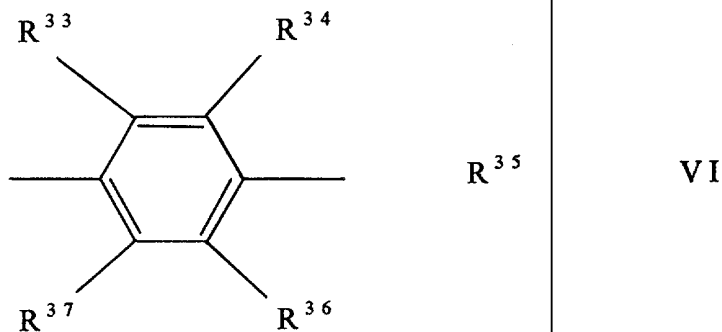
$\begin{matrix} O & O & O & O & O \\ || & || & || & || & || \\ -COH, & -OCR^{32}, & -COR^{32}, & -CR^{32}, & -CN(R^{32})_2 \end{matrix}$ ，或  $-CN$ ，其中  $R^{32}$  相同或不同，為  $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_6$  烯基、未被取代或被取代苯基。

X 為氯、溴或碘為佳。

$R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}$  相同或不同，可為  $C_1-C_6$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_6$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_6$  炔基，各為直鏈或支鏈，環型或非環型。

$R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}$  以氫、 $\begin{matrix} O & O \\ || & || \\ -CR^{32}, & -C-OR^{32} \end{matrix}$ 、氯或  $C=N$  為佳。

如有需要，苯環可在  $R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}, R^{31}, R^{32}$  內取代，可以下式 VI 表示：



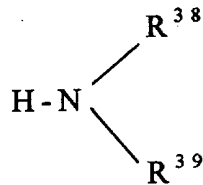
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明(6)

其中  $R^{33}, R^{34}, R^{35}, R^{36}, R^{37}$  相同或不同，為  $C_1-C_4$  烷基、 $C_2-C_4$  烯基、苯基或苄基。

在本發明製法中，可用式 VII 之胺化合物：

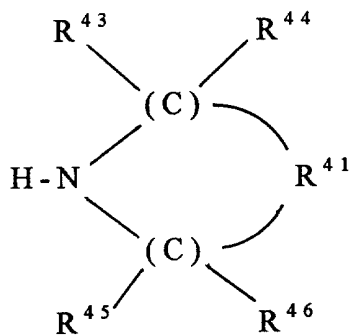


VII

其中  $R^{38}$  和  $R^{39}$  相同或不同，為氫、未被取代或被取代苯環、 $C_1-C_{10}$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基、 $B(OR^{40})_2$ 、 $Sn(R^{40})_3$  或  $Si(R^{40})_3$ ， $R^{40}$  係相同或不同，為  $C_1-C_4$  烯基、苯基或苄基。

$R^{38}$  和 / 或  $R^{39}$  基內之  $C_1-C_{10}$  烷基，具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基，可為直鏈或支鏈、環型或非環型，以  $C_1-C_6$  烷基為佳， $R^{38}$  和 / 或  $R^{39}$  內的苯環可有取代物。在此情況下，如上述 II 所示，苯環內之  $R^8-R^{12}$  基以甲基、苯基或苄基為佳。

可用之其他胺類為式 VIII 化合物：



VIII

其中  $R^{41}$  為  $C_1-C_{10}$  烷基，具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基、氧或  $NR^{42}$ ，其中  $R^{42}$  為  $C_1-C_{10}$  烷基，具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基、

(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)

具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基，而  $R^{43}, R^{44}, R^{45}, R^{46}$  相同或不同，為氫、未被取代或被取代苯環、 $C_1-C_{10}$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基、 $B(OR^{47})_2$ 、 $Sn(R^{47})_3$  或  $Si(R^{47})_3$ ，其中  $R^{47}$  相同或不同，為  $C_1-C_4$  烷基、苯基或苄基。

$R_{41}$  和 / 或  $R_{42}$  基內之  $C_1-C_{10}$  烷基，具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基，和具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基，為直鏈或支鏈、環型或非環型。

$R^{43}, R^{44}, R^{45}$  和 / 或  $R^{46}$  基內之  $C_1-C_{10}$  烷基，具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基，具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基，可為直鏈或支鏈、環型或非環型。以  $C_1-C_6$  烷基為佳， $R^{43}, R^{44}, R^{45}$  和 / 或  $R^{46}$  內之苯環可有取代物。在此情況下，如上述式 II 所示，式 II 苯環內之  $R^8-R^{12}$  基以甲基、苯基或苄基。

所用鈀化合物可為乙酸鈀、 $Pd(dba)_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $PdBr_2$ 、 $PdI_2$  或  $Pd(acac)_2$ ，其中  $(dba)$  為雙(二苄叉)丙酮，而  $(acac)$  為乙醯基丙酮酸酯。

例如式 IX 之磺化三芳基膦可用做鈀複合化合物之水溶性膦配位基：

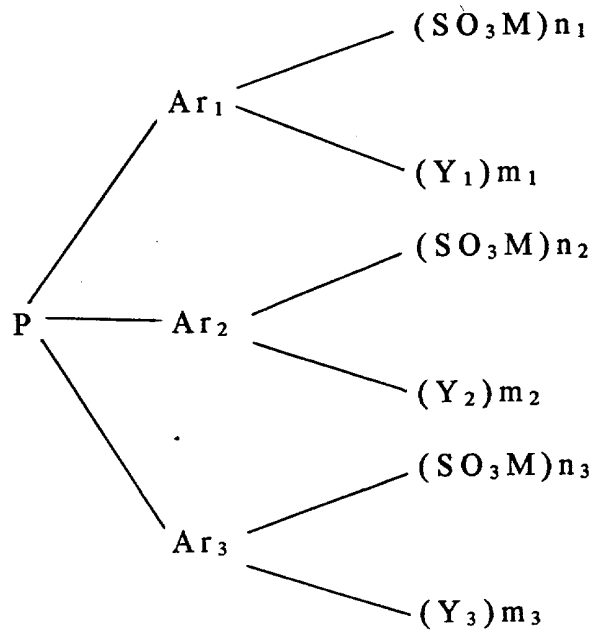
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)



IX

其中  $\text{Ar}_1, \text{Ar}_2, \text{Ar}_3$  相同或不同，為苯基或萘基， $\text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{Y}_3$  相同或不同，為直鏈或支鏈  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷氧基、鹵素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ -糖，其中糖為單糖或雙糖，或  $-\text{NR}^{48}\text{R}^{49}$  基，其中  $\text{R}^{48}$  和  $\text{R}^{49}$  相同或不同，為直鏈或支鏈  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基， $\text{M}$  為氫、銨離子、季銨離子、單價金屬或多價金屬的當量， $m_1$ 、 $m_2$  和  $m_3$  為相同或不同整數，由 0 到 5， $n_1$ 、 $n_2$  和  $n_3$  為相同或不同整數，由 0 到 3， $n_1$ 、 $n_2$  或  $n_3$  至少其一等於或大於 1。

式 IX 之膾，以其中  $\text{Ar}_1, \text{Ar}_2, \text{Ar}_3$  為苯基， $\text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{Y}_3$  為氫、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、或氯原子， $\text{M}$  為選自包含鈉、鉀、鈣、鋇、銨之陽離子，或四甲基銨、四乙基銨、四丙基銨或四丁基銨離子， $m_1, m_2, m_3$  為相同或不同的整數，由 0 到 3。

特佳的是  $\text{Ar}_1, \text{Ar}_2, \text{Ar}_3$  為苯基， $m_1, m_2, m_3$  等於 0， $n_1,$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

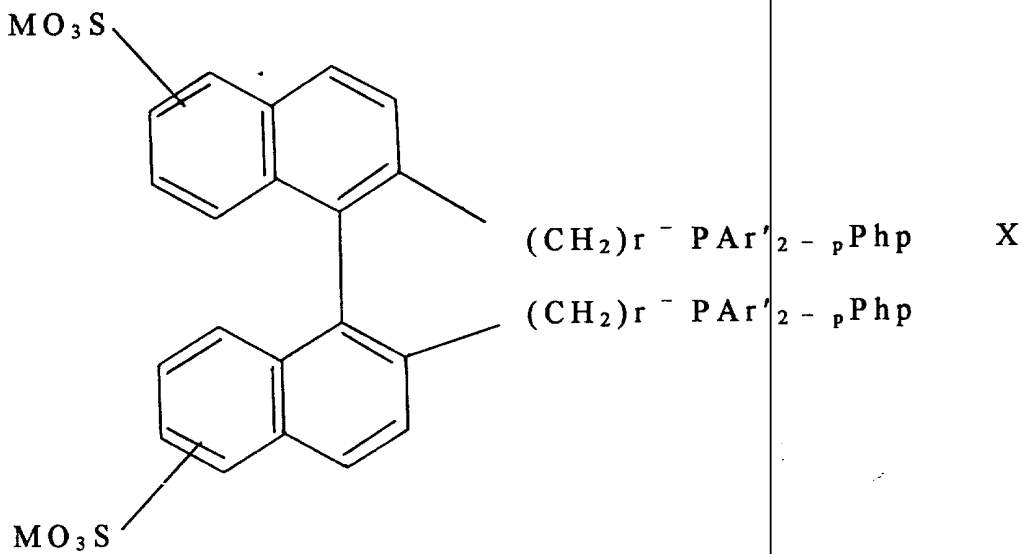
線

五、發明說明(9)

$n_2, n_3$  為 0 或 1,  $n_1 + n_2 + n_3$  合計為 1 至 3,  $SO_3M$  在間位。

(磺苯基)二苯膦、二(磺苯基)苯膦和三(磺苯基)膦之鈉、鉀、鈣、鋇、四甲基銨和四乙基銨, 特別適於進行此製法。

式 X 之磺化二膦類亦為適用配位基:



其中  $Ar^1$  為間  $C_6H_4SO_3M$ ,  $M$  為氫、銨、單價金屬, 或多價金屬的一當量,  $Ph$  為苯基,  $p$  相同或不同, 為 0, 1 或 2,  $r$  相同或不同, 為 0 或 1。

式 X 的磺化二膦類為磺化 2,2'-雙(二苯膦基甲基)-1,1-聯萘(BINAS), 或磺化 2,2'-雙(二苯基)-1,1-聯萘(BINAP)。以 BINAS 6 為佳, 其中  $M$  為鈉,  $r$  為 1,  $p$  為 0。

在式 IX 和 X 內,  $M$  為鹼金屬、鹼土金屬、鉛、鋅、銅或式  $N(R^{50}R^{51}R^{52}R^{53})$  的季銨離子為佳, 其中  $R^{50}R^{51}R^{52}R^{53}$  相同或不同, 為直鏈或支鏈  $C_1-C_4$  烷基。

磺化二苯膦基二茂鐵亦可用做配位基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (10)

在觸媒系統內，式 IX 和 X 之磷配位基不必使用純化合物。例如磷的不同磺化階段和 / 或具有不同陽離子 M 的磺化混合物，均可用。

含磷配位基的鈀觸媒系統的形成，可在氨化的上游步驟或氨化中原位為之。

在氨化上游形成觸媒系統，可在隨後也要發生氨化的反應槽內或反應器內進行，但亦可在另外反應容器內為之。

在此鈀觸媒系統上游製造中，上述鈀化合物之一是與上述一種或多種磷做為複合配位基組合。於此，磷成份常以水溶液使用。此外，宜加有機溶劑，隨後亦可用做氨化溶劑。使用甲醇已證明特別有用。結果是形成水溶性鈀複合物，含有機水溶性磷配位基。此等鈀複合物連同過量游離磷，得觸媒系統。若在另外裝置進行製造，觸媒系統的溶液即可移至氨化反應器，可加其他原料，即單核芳族化合物，或含至少一芳族環的多核化合物，以及伯胺或仲胺。

若在氨化反應原位製造觸媒系統，則上述成份，即鈀化合物和有機水溶性磷配位基，可與原料同時引進氨化反應器內。

在觸媒系統形成和使用中，已證明鈀和有機水溶性磷不以化學計量比（即按照鈀複合物形成的化學組成份）使用為宜，而採用過量磷。於此，磷複合物配位基對鈀的莫耳比為 (2-200) : 1，以 (3-200) : 1 為佳，鈀用量為單核芳族化合物或含至少一芳族環的多核化合物之 0.001~25 莫

## 五、發明說明 (11)

耳%，以 0.0~20 莫耳% 為佳，而以 0.1~5 莫耳% 尤佳。

除有機水溶性磷配位基之外，鈦複合物亦可含有其他配位基，諸如鹵素，以氯、溴、碘為佳，-OAc、双(二苄叉)丙酮、乙醯基丙酮酸鹽、H、CO、NO、PF<sub>3</sub>、S、 $\pi$ -芳族化合物或 $\pi$ -烯烴。

單核芳族化合物或含至少一芳族環的多核化合物，以胺化合物氨化，是在鹼(可以液體溶液或固態添加於反應系統)存在下，於反應溫度 20-160°C，更好是 50-120°C，進行反應 10 分鐘至 170 小時，以 12-96 小時為佳。

氨化用的適當鹼有例如鹼金屬和鹼土金屬氫氧化物、甲基化物、乙基化物、特丁基化物、乙酸鹽、碳酸氫鹽、碳酸鹽。以鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、鋇之氫氧化物、鋰、鈉、鉀的甲基化物、乙基化物和特丁基化物、鈉和鉀的碳酸氫鹽、碳酸鉀和乙酸鈉為佳。以 3-15% 強度的水溶液使用。

製法是在水存在內進行。此外，可有有機溶劑存在。適用有機溶劑有例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、特丁醇、四氫呋喃、二正丁醚、2-丁醇、2-丁酮、二甲基甲醯胺、二噁烷、甲苯、二甲苯、乙二醇、二乙醚、乙酸乙酯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷，或此等溶劑二種或多種之混合物。二種有機溶劑的較佳混合物為：  
(a) 甲醇或乙醇，和 (b) 甲苯、二甲苯、乙二醇、二正丁醚、二噁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷。

若氨化是在水和戊烷、己烷、庚烷、辛烷、甲苯、二乙醚、乙酸乙酯、二正丁醚、正丁醇、異丁醇、2-丁醇、

## 五、發明說明 ( 12 )

2-丁酮或二噁烷存在下進行，則有水相/有機相的二相系統存在 ( 情況 A )。另一方面，若程序是在水和甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、特丁醇、乙二醇、二甲基甲醯胺或四氫呋喃存在內進行，則呈均質反應系統 ( 情況 B )。在本發明製程中，反應混合物可暴露於超音波，以達成溶劑的更佳混合。

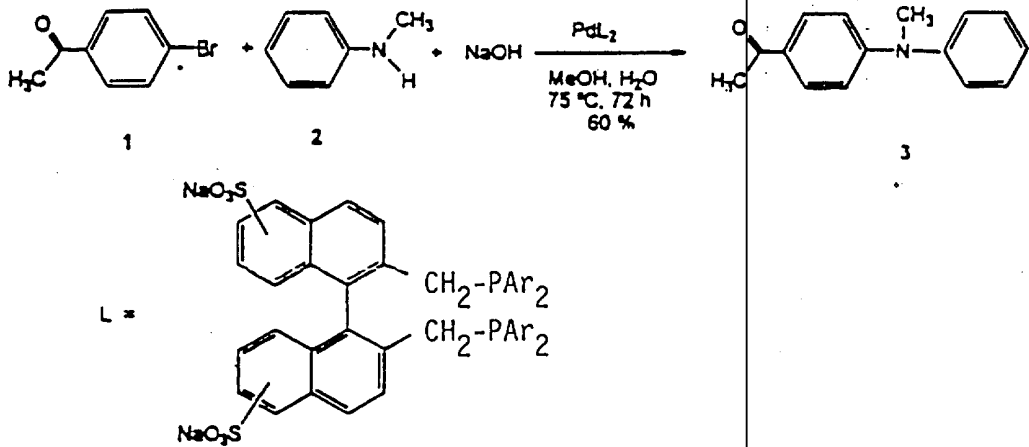
反應時間終了，情況 A 的反應混合物利用單純分相加以分離。情況 B 則先加甲苯、二乙醚、乙酸乙酯、二正丁醚或二噁烷，製成二相系統。在二者情況下，均可以此方式，容易從反應生成物和未轉化出發材料分離觸媒系統。含鈹複合觸媒即可從水相回收，或在連續反應中，再循環至反應槽。氮化單核芳族化合物或含至少一芳族環的氮化多核化合物，即從有機相分離。

新法打開高度亮麗和耐光性蔥醌染料的一流合成途徑。在情況 A，程序宜在水相/有機相的二相系統內進行，尤其是水/2-丁醇混合物。按照新法亦可得双取代的 1,5-二苯胺並蔥醌。已知  $\alpha$ -氯-或  $\alpha$ -溴蔥醌與苯胺在銅和乙酸銅存在下反應，可得苯胺並蔥醌 ( Justus Annalen der Chemie, 1911, 第 380 卷 317-335 頁, J. Org. Chem. USSR/英譯本, 1989, 第 1740-1744 頁 )。新法容許以簡單方式分離反應生成物，並從反應混合物回收複合觸媒，並避免生成含金屬的殘渣。

### 實施例 1

製造 1 - ( 4 - 甲基苯胺並苯基 ) - 1 - 乙酮 (3)

五、發明說明(13)



Ar=間-SO<sub>3</sub>Na-苯基

所有作業都在惰性氣體下和脫氣溶劑內進行。

取 25 毫克 ( 0.11 毫莫耳 ) Pd(OAc)<sub>2</sub>、6 毫升 ( 0.84 毫莫耳 ) BINAS-6 水溶液，和 12.0 毫升甲醇，在室溫攪拌 5 分鐘。於此添加 400 毫克 ( 2.0 毫莫耳 ) 4 - 溴乙醯苯 (1)、285 毫克 ( 2.65 毫莫耳 ) N - 甲基苯胺 (2)，和 0.4 毫升 7M NaOH ( 2.8 毫莫耳 )。溶液再加熱至 75 °C，於此溫度攪拌 72 小時。

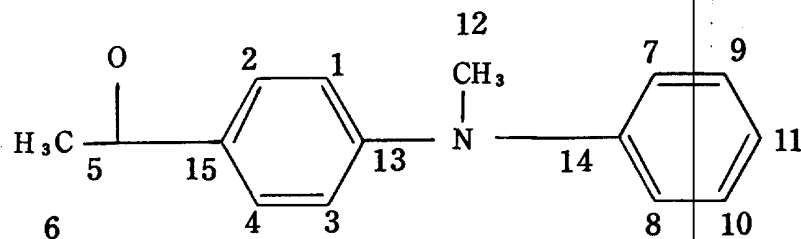
處理時，反應溶液利用二乙醚振動數次萃取。觸媒可從水相回收。有機相在矽凝膠 60 上使用己烷，己烷 / 乙酸乙酯比 10 : 1，和 4 : 1 己烷 / 乙酸乙酯分離。得 270 毫克 ( 1.2 毫莫耳 ) 1 - ( 4 - 甲基苯胺並苯基 ) - 1 - 乙醯 (3) ( 對 4 - 溴乙醯苯而言產率 60 % )。此外，可回收未轉化 N - 甲基苯胺 (2) ( 108 毫克 ; 1.0 毫莫耳 )。

進行同樣反應，在 75 °C 經 24 小時後，得生成物 (3)，產率 48 %。

五、發明說明 ( 14 )

1 - ( 4 - 甲基苯胺並苯基 ) - 1 - 乙酮 ( 3 ) 之分光資料 :

料 :



<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz ), CDCl<sub>3</sub> 內

δ(ppm)	多重性	強度	指 定
7.78-7.75	m	2	芳族 H 2,4
7.37-7.32	m	2	芳族 H 9,10
7.19-7.14	m	2	芳族 H 7,8,11
6.89-6.69	m	2	芳族 H 1,3
3.31	s	3	CH <sub>3</sub> 12
2.44	s	3	CH <sub>3</sub> 6

<sup>13</sup>C-NMR ( 75 MHz ), CDCl<sub>3</sub> 內

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 15 )

$\delta$ (ppm)	指 定
196.27	C 5
152.70	C 13
147.30	C 14
130.16	C 2
129.84	C 9
127.25	C 15
126.05	C 1
125.60	C 11
113.64	C 7
40.18	C 12
26.02	C 6

質 譜 (EI)

m / z	相 對 強 度	斷 片
225	63.64	M <sup>+</sup>
210	83.51	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> (15)
167	12.71	210 - CH <sub>3</sub> CO (43)
77	100	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>

(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)

實施例 2製造 1 - (4 - 甲基苯胺並苯基) - 1 - 乙酮

全部作業在惰性氣體下和脫氣溶劑內進行。

NaTPPTS 爲 3,3',3''- 磷 triyl 三 ( 苯磺酸 酯 )

取 25 毫克 ( 0.11 毫莫耳 )  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  , 765.0 毫克 ( 1.35 毫莫耳 ) NaTPPTS 在 5 毫升水和 10 毫升甲醇內 , 於室溫攪拌 5 分鐘 , 於此溶液加 398.0 毫克 ( 2.00 毫莫耳 ) 4 - 溴乙醯苯、258 毫克 ( 2.40 毫莫耳 ) N - 甲基苯胺 , 和 269 毫克 ( 2.80 毫莫耳 ) 特丁基化鈉。再將反應混合物加熱至沸騰 3.5 小時。溶液冷卻後 , 加 5.0 毫升二乙醚和 1.0 毫升水 , 將乙醚相分離。剩餘觸媒溶液又用 5.0 毫升乙醚萃取。合併乙醚相 , 用水洗 , 在硫酸鎂上乾燥。粗製品使用彩模管精製 , 得 183.7 毫克 ( 0.82 毫莫耳 ) 1 - ( 4 - 甲基苯胺並苯基 ) - 1 - 乙酮 ( 理論值的 41% ) 。

實施例 3 - 13

全部作業都在惰性氣體下和脫氣溶劑內進行。

所用鹵芳族 1a-d、鹵吡啶 5a,5b 和胺 2a-c 的意義如下圖 1 所示。表 1 表示鹵芳族或  $\alpha$  - 鹵吡啶和胺 , 以及各實施例中所用溶劑和鹼 ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  和 BINAS-6 用量亦如表 1 所示。所有實施例均用下述一般實驗方法。

取 x 毫莫耳 % Pd ( 對鹵芳族或  $\alpha$  - 鹵吡啶而言 ) , 呈  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  型 , y 毫莫耳當量 BINAS-6 在 0.5 毫升水溶液內 , 以及 5 毫升甲醇 ( 實施例 9 和 11 除外 ) , 在室溫攪拌 5 分鐘。於此溶液加 2.00 毫莫耳鹵芳族或  $\alpha$  - 鹵吡啶 , 2.40 毫

## 五、發明說明(17)

莫耳胺和 2.80 毫莫耳鹼，反應混合物加熱至沸騰 t 小時。溶液冷卻後，加 5.0 毫升二乙醚和 1.0 毫升水，將乙醚相分離。剩餘觸媒溶液再用 5.0 毫升乙醚萃取。合併乙醚相經水洗，在硫酸鎂上乾燥。粗製品使用彩模管以環形色層分析方法精製。得 1 - ( 4 - 甲基苯胺並苯基 ) - 1 - 乙酮，產率 A %。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

表 1

實施例	芳族, $\alpha$ - 噁吡	胺	Pd(OAc) <sub>2</sub> [ x 莫耳%, 對芳族, $\alpha$ - 噁吡而言 ]	BINAS-6 [ y 莫耳當量, 對 Pd而言 ]	鹼	溶劑	t (h)	產率 A (%)
3	1a	2b	2	7	NaOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	15	40
4	1b	2a	5	7	NaOtBu	MeOH, H <sub>2</sub> O	48	42
5	1b	2b	10	3.5	NaOtBu	MeOH, H <sub>2</sub> O	48	56
6	1c	2b	5	7	NaOtBu	MeOH, H <sub>2</sub> O	48	51
7	1c	2b	1	7	NaOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	64	52
8	1c	2c	1	5	LiOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	4	96
9	1c	2b	5	7	NaOH	H <sub>2</sub> O	25	36
10	1e	2b	5	7	NaOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	80	51
11	1e	2b	5	7	NaOH	H <sub>2</sub> O	80	21
12	5a	2c	1	5	NaOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	2	28
13	5b	2c	2	5	NaOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	16	36

A7  
B7

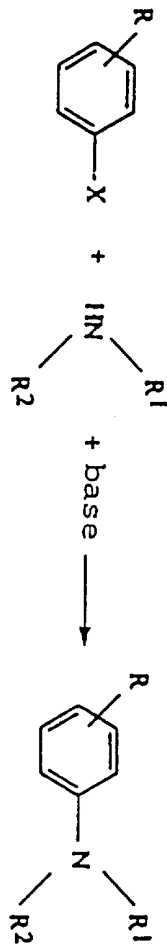
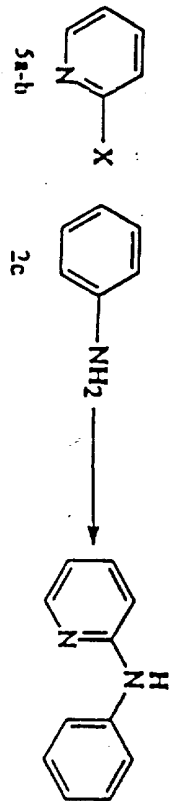
五、發明說明 ( 18 )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

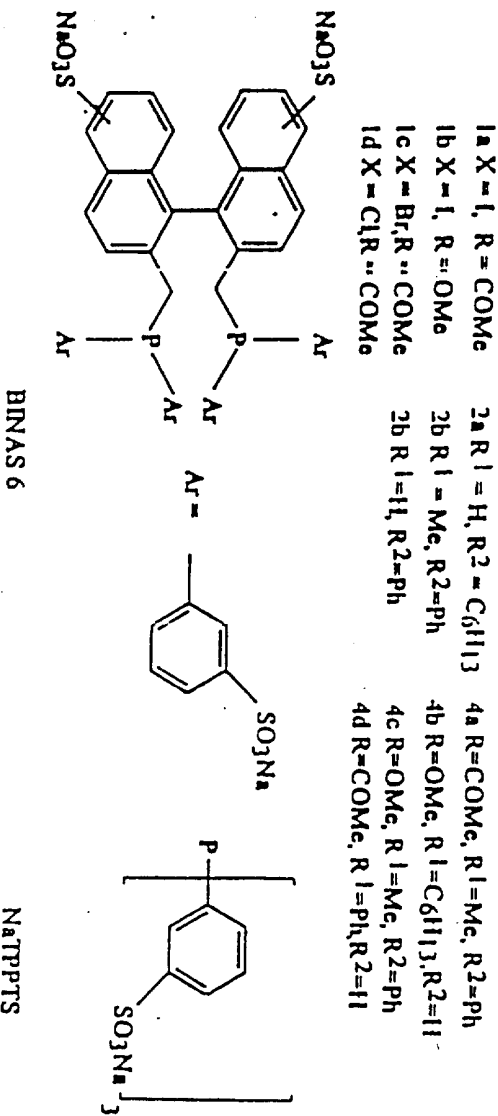
訂

線



A7  
B7

五、發明說明(19)



## 五、發明說明 (20)

實施例 14a製造苯基 (2-吡啶基) 胺

全部作業都在惰性氣體下和脫氣溶劑內進行。

取 2 毫克乙酸鈣 (8.9 $\mu$  莫耳)，溶入 0.5 毫升 BINAS-6 水溶液 (69.5 $\mu$  莫耳)，以及包括 6 毫升水和 1.5 毫升甲醇之溶劑混合物內。攪拌約 5 分鐘後，於反應混合物加 158 毫克  $\alpha$ -溴吡啶 (1.0 毫莫耳)、0.12 毫升苯胺 (1.3 毫莫耳)，和 0.2 毫升 7M NaOH 溶液。在 80 $^{\circ}$ C 回流 6 小時。俟反應溶液冷卻到室溫後，析出黃色固體。經過濾，水洗，固體溶提於乙酸乙酯後，在硫酸鎂上乾燥，汽提溶劑，得 77 毫克苯基 (2-吡啶基) 胺 (0.45 毫莫耳 = 45%)。

實施例 14B製造苯基 (2-吡啶基) 胺

程序同實施例 14a，惟  $\alpha$ -溴吡啶改用  $\alpha$ -氯吡啶。得苯基 (2-吡啶基) 胺，產率 21%。

實施例 15-21

全部作業在惰性氣體下和使用脫氣溶劑進行。實施例均按下述一般作業方法 2 和 3 進行。所得反應分批處理是利用一般方法 C 和 D 進行。

一般作業方法 2(GWM2)：

在利用煮沸清洗和用氫沖洗的氮燒瓶內，對 2.5 毫克 (11.0 $\mu$  莫耳) Pd(OAc)<sub>2</sub> 添加 0.50 毫升 (70.0 $\mu$  莫耳) BINAS-6 水溶液、3.00 毫升水和 2.00 毫升 2-丁醇，攪拌 5-10 分鐘，直到 Pd(OAc)<sub>2</sub> 完全溶解。於黃色二相反應溶

(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 )

液添加 1.0 毫莫耳鹵化蔥醌和下列胺量。添加 0.26 毫升 ( 1.3 毫莫耳 ) 5M NaOH 水溶液後，反應混合物在攪拌中回流表列時間。

#### 一般作業方法 3(GWM3) :

在利用煮沸清洗和用氫沖洗的氮燒瓶內，對 2.5 毫克 ( 11.0 $\mu$  莫耳 ) Pd(OAc)<sub>2</sub> 添加 0.50 毫升 ( 70.0 $\mu$  莫耳 ) BINAS-6 水溶液、3.00 毫升水和 4.00 毫升 2-丁醇，攪拌 5-10 分鐘，直到 Pd(OAc)<sub>2</sub> 完全溶解。於黃色二相反應溶液添加 1.0 毫莫耳鹵化蔥醌和下列胺量。添加 0.26 毫升 ( 1.3 毫莫耳 ) 5M NaOH 水溶液後，反應混合物在攪拌中回流表列時間。

#### 處理方法 C :

俟反應混合物冷卻後，把固體分離，用 10 毫升水洗。粗製品在油泵產生的真空內乾燥，再利用管柱層析法在矽凝膠 60 上精製。所用洗提液為 5 : 1 石油醚 40-60 / 乙酸乙酯。除去溶劑後，在油泵產生的真空內進行乾燥。

#### 處理方法 D :

俟反應混合物冷卻後，把固體分離，用 10 毫升水洗。粗製品在油泵產生的真空內乾燥，再利用管柱層析法在矽凝膠 60 上精製。所用洗提液為甲苯。除去溶劑後，在油泵產生的真空內進行乾燥。

下圖 2 表示所用鹵化蔥醌和胺的意義。

表 2 表示所用鹵化蔥醌和胺及用量。反應時間和反應溫度亦列於表 2 內。另外指示各實施例究係按照一般作業

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 22 )

方法 2 或 3 進行，還是按照處理方法 C 或 D 的反應分批處理。

### 實施例 21

#### 製造 1,5 - 二 ( 間聯甲苯胺並 ) 蔥醌 7h

在利用加熱清洗和用氫沖洗的氮燒瓶內，於 2.5 毫克 ( 11.0 $\mu$  莫耳 ) Pd(OAc)<sub>2</sub>，添加 0.50 毫升 ( 70.0 $\mu$  莫耳 ) BINAS-6 水溶液、3.00 毫升水和 4.00 毫升 2 - 丁醇，攪拌 5 - 10 分鐘，直至 Pd(OAc)<sub>2</sub> 完全溶化。於黃色溶液添加 1 - ( 間甲苯胺並 ) - 5 - 氯蔥醌 7g 製造中形成的 87 毫克粗製品，和 0.06 毫升 ( 0.55 毫莫耳 ) 間甲苯胺。於添加 0.13 毫升 ( 0.65 毫莫耳 ) 5M NaOH 水溶液後，反應混合物在攪拌中回流 12 小時。

冷卻的反應混合物用 2 毫升甲苯萃取 5 次，有機相在旋轉蒸發器內蒸發至乾，再於油泵產生的真空內完全乾燥。使用甲苯為洗提液，在矽凝膠 60 上經管柱層析，並蒸發至乾後，得深紅 7h。

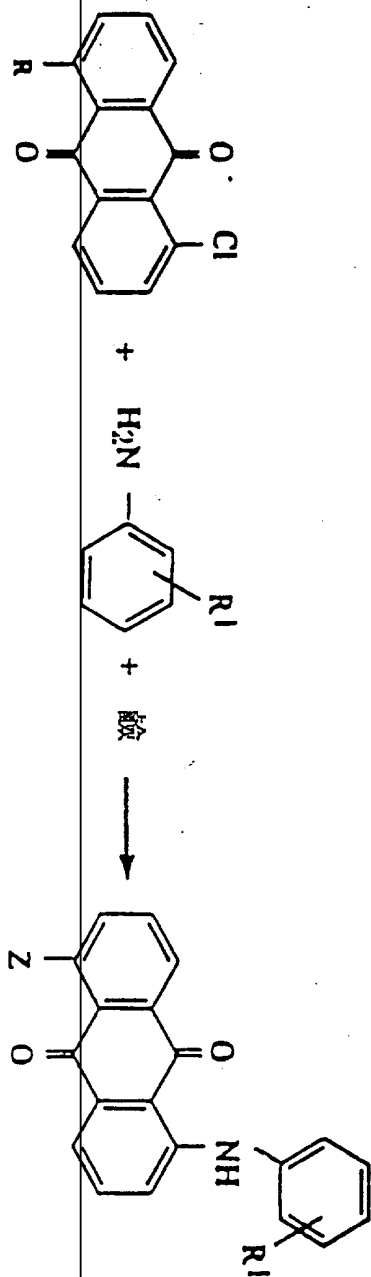
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



A7  
B7

### 五、發明說明 (23)

6a R=H

2c R<sup>1</sup>=H

7a Z=H, R<sup>1</sup>=H

6b R=Cl

2d R<sup>1</sup>=隣 -CH<sub>3</sub>

7b Z=H, R<sup>1</sup>=隣 -CH<sub>3</sub>

2e R<sup>1</sup>=對 -CH<sub>3</sub>

7c Z=H, R<sup>1</sup>=對 -CH<sub>3</sub>

2f R<sup>1</sup>=對苯基

7d Z=Cl, R<sup>1</sup>=對苯基

2g R<sup>1</sup>=間 -CH<sub>3</sub>

7e Z=Cl, R<sup>1</sup>=H

7f Z=苯胺並, R<sup>1</sup>=H

7g Z=Cl, R<sup>1</sup>=間 -CH<sub>3</sub>

7h Z=間甲苯胺並, R<sup>1</sup>=間 -CH<sub>3</sub>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 2

實施例	鹵化菌醜	胺	胺基量 (mmol)	反應溫度 (°C)	反應時間 (h)	生成物	產率 (%)	作業方法	處理方法
15	6a	2c	1.3	100-110	6	7a	81	2	C
16	6a	2d	1.1	100-110	8	7b	71	2	C
17	6a	2e	1.0	100-110	9	7c	68	2	C
18	6b	2f	1.0	100-110	10	7d	20	3	D
19*1	6b	2c	1.3	100-110	9	7e, (7f)	71	3	D
20*2	6b	2g	1.1	100-110	9	7g	未測定	3	D

\*1 在製造 7e 時，得副產品 7f，產率 7%

\*2 物質非分析上的純物，產率未測定

## 五、發明說明 (24)

A7  
B7

四、中文發明摘要(發明之名稱：單核芳族化合物和含至少一芳族環的)  
多核化合物在鈀複合觸媒存在下之氨  
化方法

本發明係關於單核芳族化合物和含至少一芳族環的多核化合物之新穎氨化方法，可從反應混合物簡單分離氨化單核芳族化合物，或含至少一芳族環的多核化合物，並回收所用觸媒系統。此法包括單核芳族化合物或含至少一芳族環的多核化合物，與伯胺或仲胺類，在水、鹼，和含有機水溶性磷配位基的鈀複合觸媒存在下反應。

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR THE AMINATION OF)  
MONONUCLEAR, AROMATIC COMPOUNDS AND  
POLYNUCLEAR COMPOUNDS CONTAINING AT  
LEAST ONE AROMATIC RING IN THE PRESENCE  
OF A PALLADIUM COMPLEX CATALYST

The present invention provides a novel process for the amination of mononuclear, aromatic compounds and polynuclear compounds containing at least one aromatic ring, which process permits simple isolation of the aminated mononuclear, aromatic compound or of the aminated, polynuclear compound containing at least one aromatic ring from the reaction mixture and recovery of the catalyst system used. This process comprises the reaction of the mononuclear, aromatic compound or of the polynuclear compound containing at least one aromatic ring with primary or secondary amines in the presence of water, of a base and of a palladium complex catalyst which contains organic, water-soluble phosphine ligands.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

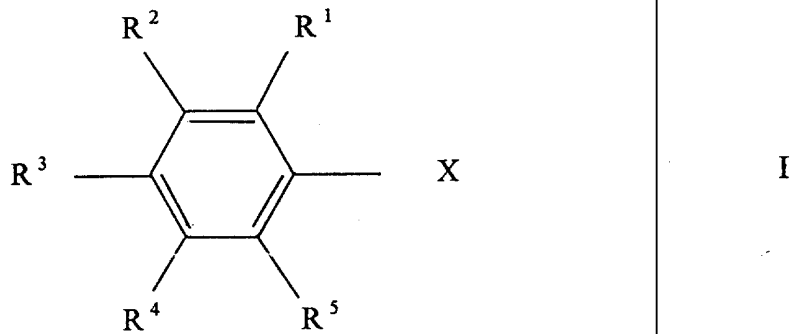
訂

線

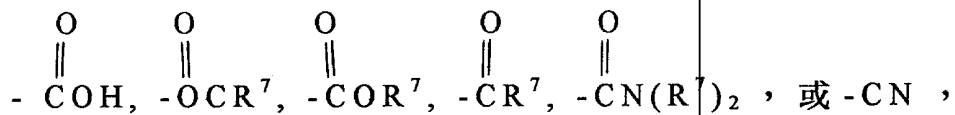
## 六、申請專利範圍

1. 一種單核芳族化合物和含至少一芳族環的多核化合物之氮化方法，係由單核芳族化合物和含至少一芳族環的多核化合物，與伯胺或仲胺化合物，在鹼和鈀複合觸媒存在內反應，其中程序係在水和含有機水溶性磷配位基對鈀為莫耳過量的鈀複合觸媒存在內進行者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用單核芳族化合物為式 I 之芳基化合物：



其中 X 為鹵素、 $-(SO_2-CF_3)$  或  $-(SO_2-C_6H_4-p-CH_3)$ ，而  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  相同或不同，為氫、氟、未被取代或被取代苯基、 $C_1-C_6$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_6$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_6$  炔基、 $-OR^6$  基，其中  $R^6$  為氫、未被取代或被取代苯基、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_6$  烯基或  $C_6$  芳基，或

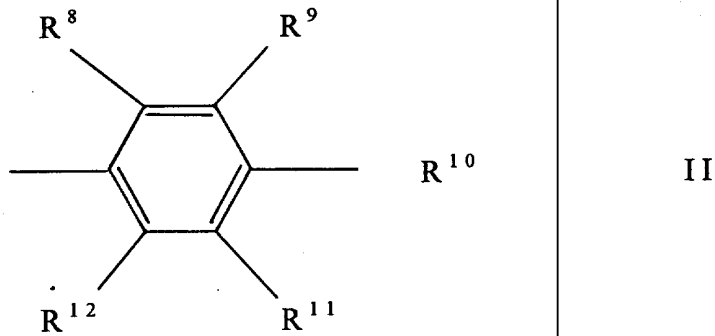


其中  $R^7$  相同或不同，為  $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_6$  烯基、未被取代或被取代苯基者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中  $R^1, R^2, R^3, R^4,$

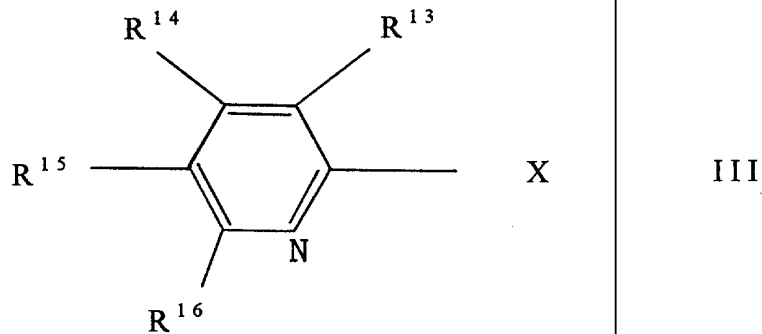
### 六、申請專利範圍

$R^5, R^6, R^7$  基內的苯環有取代物，並以下 II 表示：



其中  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$  相同或不同，為  $C_1-C_4$  烷基、 $C_2-C_4$  烯基、苯基或苄基者。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用單核芳族化合物為通式 III 之化合物：

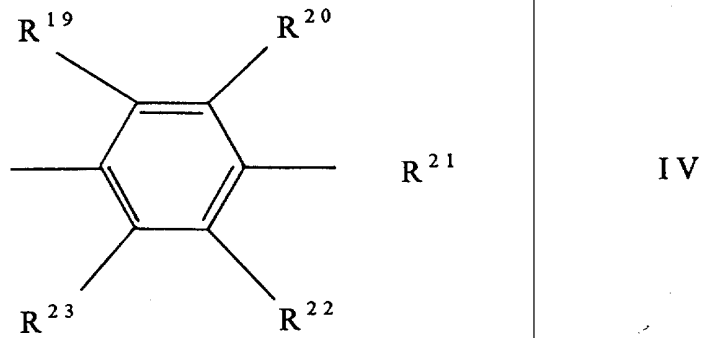


其中 X 為鹵素、 $-(SO_2-CF_3)$  或  $-(SO_2-C_6H_4-p-CH_3)$ ，而  $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  相同或不同，為氫、氟、未被取代或取代苯基、 $C_1-C_6$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_6$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_6$  炔基、 $-OR^{17}$  基，其中  $R^{17}$  為氫、未被取代或被取代苯基、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_6$  烯基、 $C_6$  芳

六、申請專利範圍

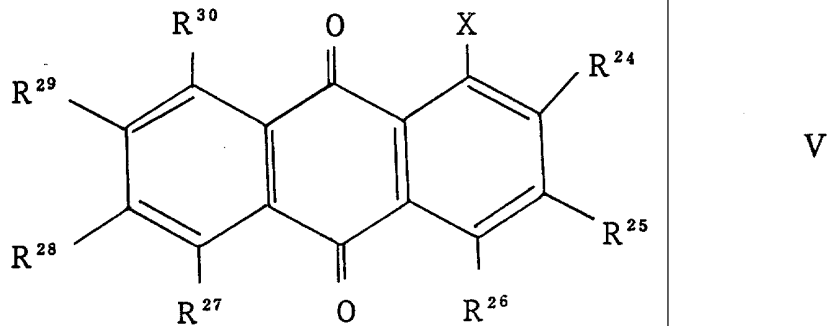
基，或為  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COH} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OCR}^{18} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COR}^{18} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CR}^{18} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN}(\text{R}^{18})_2 \end{matrix}$ ，或  
-CN，其中  $\text{R}^{18}$  相同或不同，為  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_6$  烯基、  
未被取代或被取代苯基者。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中  $\text{R}^{13}, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}, \text{R}^{16}, \text{R}^{17}, \text{R}^{18}$  內之苯環有取代物，可以式 IV 表示：



其中  $\text{R}^{19}, \text{R}^{20}, \text{R}^{21}, \text{R}^{22}, \text{R}^{23}$  相同或不同，為  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$  烯基、苯基或苄基者。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中含至少一芳族環之多核化合物為通式 V 之蒽醌化合物：



其中 X 為鹵素、 $-(\text{SO}_2\text{-CF}_3)$  或  $-(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3)$ ，而  $\text{R}^{24}, \text{R}^{25}, \text{R}^{26}, \text{R}^{27}, \text{R}^{28}, \text{R}^{29}, \text{R}^{30}$  相同或不同，為氫、氟、氯、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 泉

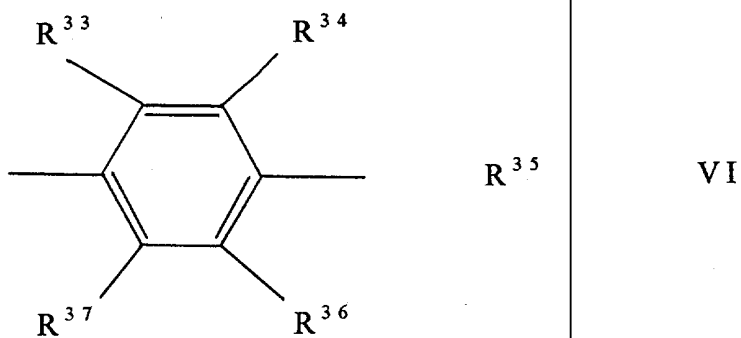
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

未被取代或被取代苯基、 $C_1-C_6$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_6$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵的  $C_3-C_6$  炔基、 $-OR^{31}$  基，其中  $R^{31}$  為氫、未被取代或被取代苯基、 $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_6$  烯基、 $C_6$  芳基，或

$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OH}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{R}^{32}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OR}^{32}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{R}^{32}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{N}(\text{R}^{32})_2$ ，或  $-\text{CN}$ ，其中  $R^{32}$  相同或不同，為  $C_1-C_6$  烷基、 $C_2-C_6$  烯基、未被取代或被取代苯基者。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中  $R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}, R^{31}, R^{32}$  基內之苯環有取代物，如下式 VI 所示：



其中  $R^{33}, R^{34}, R^{35}, R^{36}, R^{37}$  相同或不同，為  $C_1-C_4$  烷基、 $C_2-C_4$  烯基、苯基或苄基者。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用式 VII 之胺化合物：

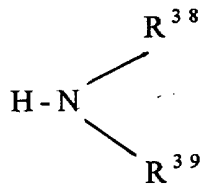
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

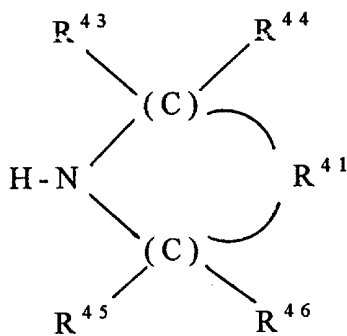
六、申請專利範圍



VII

其中  $R^{38}$  和  $R^{39}$  相同或不同，為氫、未被取代或被取代苯環、 $C_1-C_{10}$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基、 $B(OR^{40})_2$ 、 $Sn(R^{40})_3$  或  $Si(R^{40})_3$ ， $R^{40}$  相同或不同，為  $C_1-C_4$  烷基、苯基或苄基者。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用胺為式 VIII 之化合物：



VIII

其中  $R^{41}$  為  $C_1-C_{10}$  烷基，具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基、氧或  $NR^{42}$ ，其中  $R^{42}$  為  $C_1-C_{10}$  烷基，具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基，而  $R^{43}, R^{44}, R^{45}, R^{46}$  相同或不同，為氫、未被取代或被取代苯環、 $C_1-C_{10}$  烷基、具有非終端  $C=C$  雙鍵之  $C_3-C_{10}$  烯基、具有非終端  $C\equiv C$  三鍵之  $C_3-C_{10}$  炔基、 $B(OR^{47})_2$ 、 $Sn(R^{47})_3$  或  $Si(R^{47})_3$ ，其中  $R^{47}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

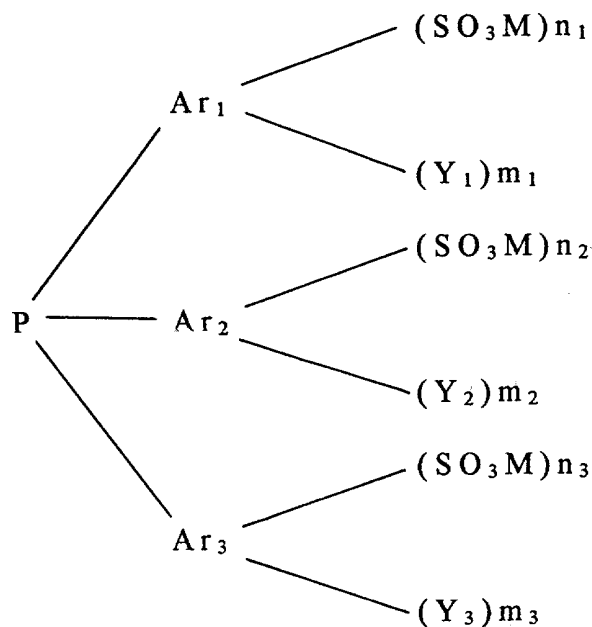
泉

六、申請專利範圍

相同或不同，為 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、苯基或苄基者。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用鈀化合物為乙酸鈀、Pd(dba)<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub>、PdBr<sub>2</sub>、PdI<sub>2</sub> 或 Pd(acac)<sub>2</sub> 者。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中鈀複合觸媒之有機水溶性磷配位基使用式 IX 之磺化三芳磷：



IX

其中 Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub> 相同或不同，為苯基或萘基，Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> 相同或不同，為直鏈或支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基、鹵素、-CN、-NO<sub>2</sub>、-OH、-O-糖，其中糖為單糖或多糖，或 -NR<sup>48</sup>R<sup>49</sup>，其中 R<sup>48</sup> 和 R<sup>49</sup> 相同或不同，為直鏈或支鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，M 為氫、銨離子、季銨離子、單價金屬或多價金屬的當量，m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub> 為相同或不同整數，由 0 到 5，n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub> 為相同或不同的整數，由 0 到 3，n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub> 或 n<sub>3</sub> 至少其一等於或大於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

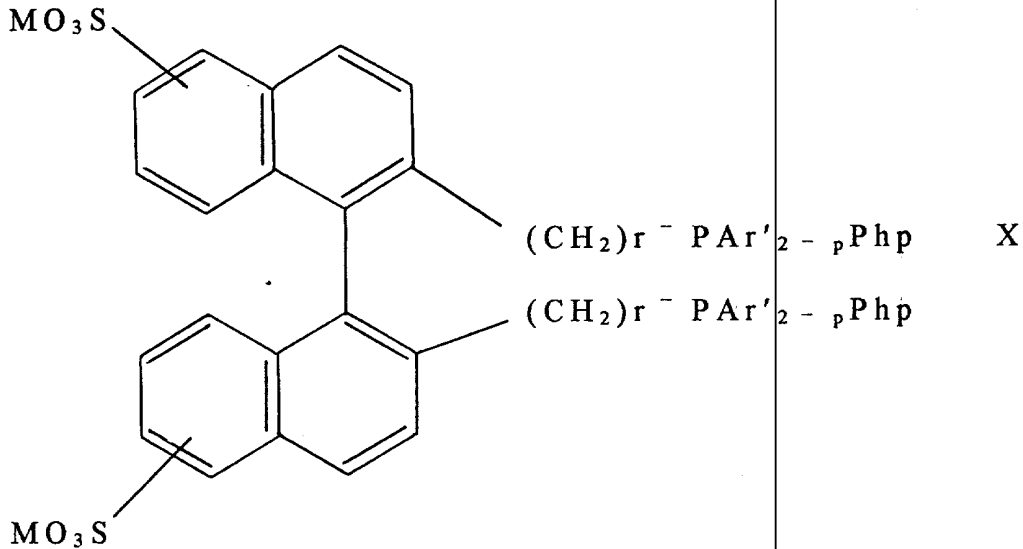
訂

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

1, 或使用通式 X 之磺化二膦：



其中  $Ar^1$  為間- $C_6H_4SO_3M$ ， $M$  為氫、銨、季銨離子、單價金屬或多價金屬之一當量， $Ph$  為苯基， $p$  相同或不同，為 0, 1 或 2， $r$  相同或不同，為 0 或 1 者。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中式 IX 和 X 內， $M$  為鹼金屬離子，尤指鈉離子，或鹼土金屬、鉛、鋅或銅離子，或式  $N(R^{50}R^{51}R^{52}R^{53})^+$  之季銨離子，其中  $R^{50}R^{51}R^{52}R^{53}$  相同或不同，為直鏈或支鏈  $C_1-C_4$  烷基者。

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中有機水溶性膦對鈹之莫耳比為 (2~200) : 1，尤指 (3~200) : 1，使用鈹佔單核芳族化合物或含至少一芳族環之多核化合物的 0.001~25 莫耳%，以 0.01~20 莫耳% 為佳，而以 0.1~5 莫耳% 尤佳，採用反應溫度 20~160 °C，以 50~120 °C 為佳，反應時間 10 分鐘至 170 小時，以 12 - 96 小時為佳者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

<p>14.如申請專利範圍第1項之方法，其中機溶劑為甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、特丁醇、四氫呋喃、二特丁醚、2-丁醇、甲基甲醯胺、二乙醚、乙酸乙酯、二噁烷、甲乙二醇、戊烷、己烷、庚烷、辛烷，其中二種或多種溶劑之混合物者。</p>	<p>另外存在之有醇、異丁醇、2-丁酮、二甲苯、二甲苯、二種或多種溶劑</p>
--	---

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

經濟部中央標準局員工消費合作社印製