

發明專利說明書

200407295

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92 119247

※ 申請日期： 92-7-15

※IPC 分類： C07C67/327, 69/533

壹、發明名稱：(中文/英文)

由內酯類及醇類之烯酸酯類合成

SYNTHESIS OF ALKENOATE ESTERS FROM LACTONES AND
ALCOHOLS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

李歐 厄尼斯 曼瑟

LEO ERNEST MANZER

住居所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市伯利路 714 號

714 BURNLEY ROAD, WILMINGTON, DELAWARE 19803, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002 年 07 月 15 日；60/396,069
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002 年 07 月 15 日；60/396,069
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.
- 3.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

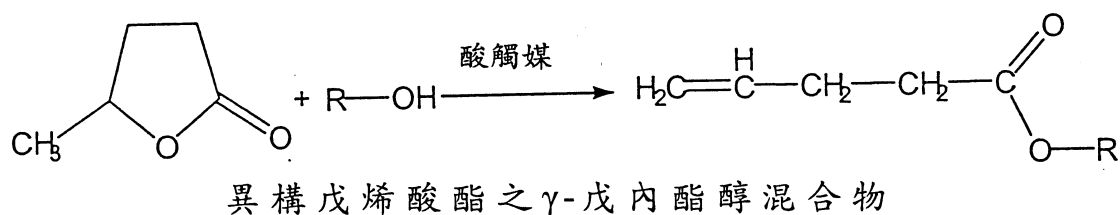
【發明所屬之技術領域】

本發明係有關在鹼性觸媒存在下由對應內酯類及醇類合成烯酸酯類。更詳言之，本發明有關自5-甲基丁內酯及甲醇合成4-戊烯酸甲酯。

【先前技術】

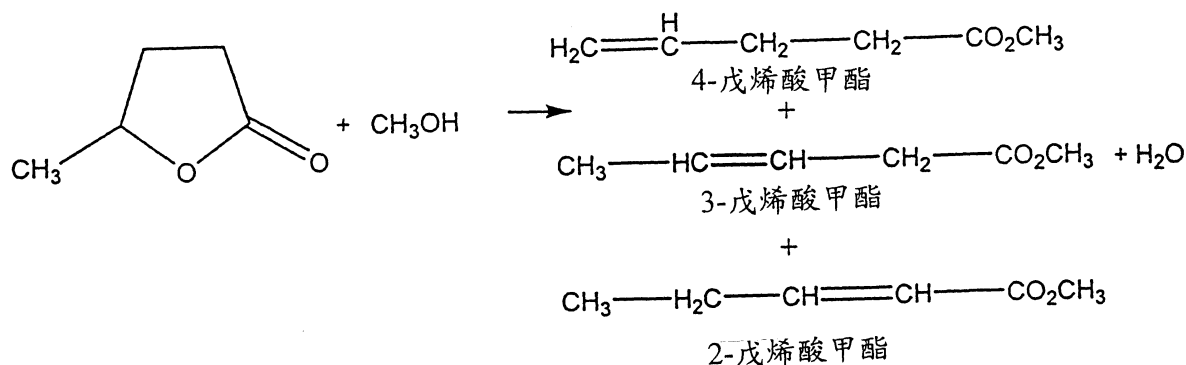
烯酸酯類為許多製程中之有價值前驅物及單體，例如於耐綸中間物如己內酯及己二酸之製程中。例如4-戊烯酸甲酯為製造5-甲鹽基戊酸酯之前驅物，其隨後藉胺基己酸酯之氫化及環化可轉化成己內鹽胺而不產生硫酸銨。U.S.專利5,144,061揭示一種自對應之5-、6-或7-員內酯及醇起始，在酸觸媒存在下，製備含有末端雙鍵之烯酸酯。

U.S.專利4,740,613揭示藉 γ -戊內酯與醇在酸性觸媒存在下於150°C至400°C之溫度反應而製備4-戊烯酸酯。該反應產生4-戊烯酸酯、3-戊烯酸酯(順式及反式結構)及2-順式-戊烯酸酯之異構混合物。此反應以下列程式表示：



其中R為1至6個碳原子之烷基。

更詳言之，該'613專利揭示使 γ -戊內酯及甲醇在酸性觸媒存在下反應獲得戊烯酸甲酯異構物：(1) 4-戊烯酸甲酯，(2) 順式-3-戊烯酸甲酯，(3) 反式-3-戊烯酸甲酯，及(4) 順式-2-戊烯酸甲酯之混合物。此反應表示如下：



基於產物中所有烯酸酯之最終組成，該'613專利揭示4-戊烯酸甲酯之最大分布為38%。'613專利之前之嘗試報導4-戊烯酸甲酯之最大分布為8% (德國公開申請案DOS 3,412,295，由'613號引述)。該等先前反應中，使3-戊烯酸甲酯異構化獲得4-戊烯酸甲酯(70%反式，30%順式)。此4-戊烯酸產物隨後藉共沸蒸餾自此異構混合物中分離出。

然而，利用'613之製程條件無法產生實質上大於38%之4-戊烯酸甲酯分布。因此，4-戊烯酸甲酯之分離步驟(如蒸餾)及2-及3-戊烯酸甲酯異構物之回收步驟勢必變得昂貴。該等先前技術證明仍然需要一種與3-戊烯酸甲酯異構物轉化成4-戊烯酸甲酯相反之可直接製造4-戊烯酸甲酯之方法。結果，期望一種可產生較高選擇性及分布之4-戊烯酸酯及較高轉化率之內酯知方法。

再者，雖然各戊烯酸酯異構物可轉化成另一異構物，但可產生特定所需異構物為主要產物之簡單方法仍然有利。

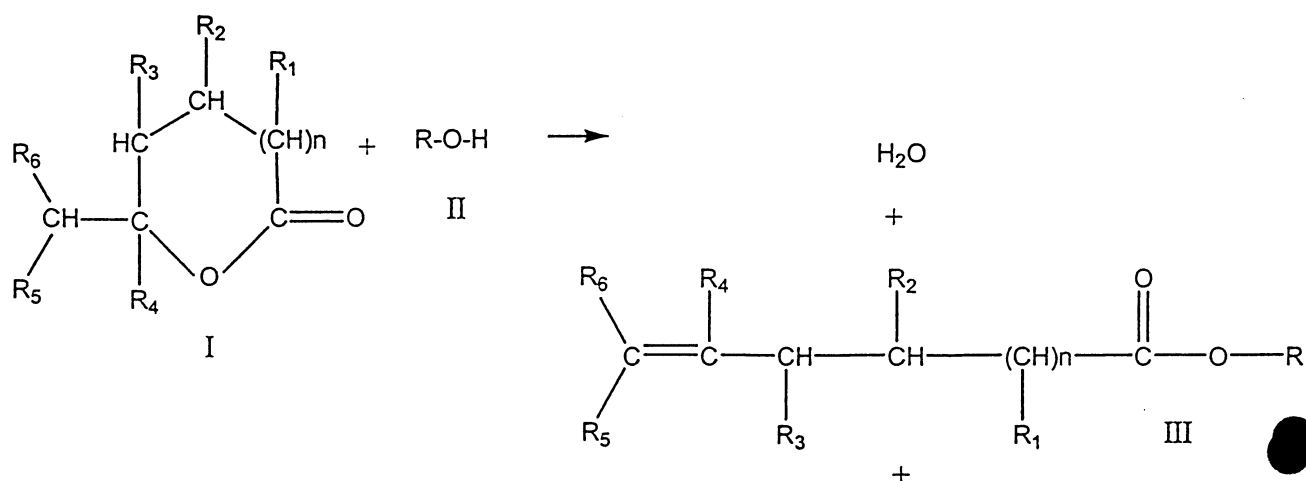
本發明不同於使用酸性觸媒自內酯及醇前驅物製造烯酸酯之教示。本發明教示一種使用鹼性觸媒自內酯及醇前驅物製造烯酸酯知方法。由本文揭示可達到三個主要目標：

(1)比目前已知者有更高之4-戊烯酸酯選擇性；(2)4-戊烯酸

甲酯之所需分布；及(3)內酯前驅物轉化成產物之較高轉化率。特定言之，本發明方法利用本文揭示之鹼性觸媒可提供之4-戊烯酸甲酯選擇性高於95%，在戊烯酸甲酯產物中之4-戊烯酸甲酯分布高達99%且 γ -戊內酯之對應轉化率高如70%。再者，本發明方法提供獲得較高產率之4-戊烯酸甲酯之直接且單步驟方法。

【發明內容】

本發明有關一種製備烯酸烷酯(III)之至少一種異構物之方法，包括之步驟為使式I之內酯與式II之醇在多相鹼觸媒存在下接觸，形成含對應烯酸烷酯之混合物。



其中：

$n = 0-2$ ； R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為氫、烴基或經取代烴基、 C_1 - C_{18} 未經取代或經取代烷基、未經取代或經取代烯基、未經取代或經取代環烷基、未經取代或經取代之含至少一個雜原子之環烷基、未經取代或經取代之芳基、及未經取代或經取代之雜芳基， R_5 及 R_6 獨立為氫或含1至5個碳原子之烷基，其中 R_5 及 R_6 之碳原子總數不超過5，且 R 為含1至6個

碳原子之烷基。

本發明特別有關一種以高產率製備4-烯酸烷酯之方法，係使 γ -戊內酯與醇在多相鹼性觸媒存在下，於約250°C至約500°C之溫度接觸。

【實施方式】

下列說明中使用下列縮寫且可用以了解本發明之意義及範圍。

“烷基”代表高達且包含12個碳原子之烷基。烷基一般實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、異丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、異庚基、2-乙基己基、環己基及辛基。

“芳基”代表定義為自結構上完全由一或多個苯環所構成之烴移除氫原子所形成之單價基之基。芳基一般實例包含苯、聯苯、聯三苯、萘、及萘基苯。

“雜芳基”代表含一或兩個O及S原子及/或一至四個N原子之5或6原子之不飽和環，但環中雜原子總數為4或以下，或為其中上述定義之含O、S及N原子之5或6圓環稠合至苯或吡啶環之雙環。一般實例為呋喃及噻吩。

“烴基”代表僅含碳及氫之原子之單價基且可為對掌性或非對掌性。除非另有說明，否則本發明方法中烴基(及經取代烴基)較好含1至30個碳原子。

“經取代”代表附接至含一或多個不引起化合物不穩定或不適合用於所需反應之取代基之反應物之基。本發明方法中可用之取代基包含腈、醚、酯、鹵基、胺基(包含一級、

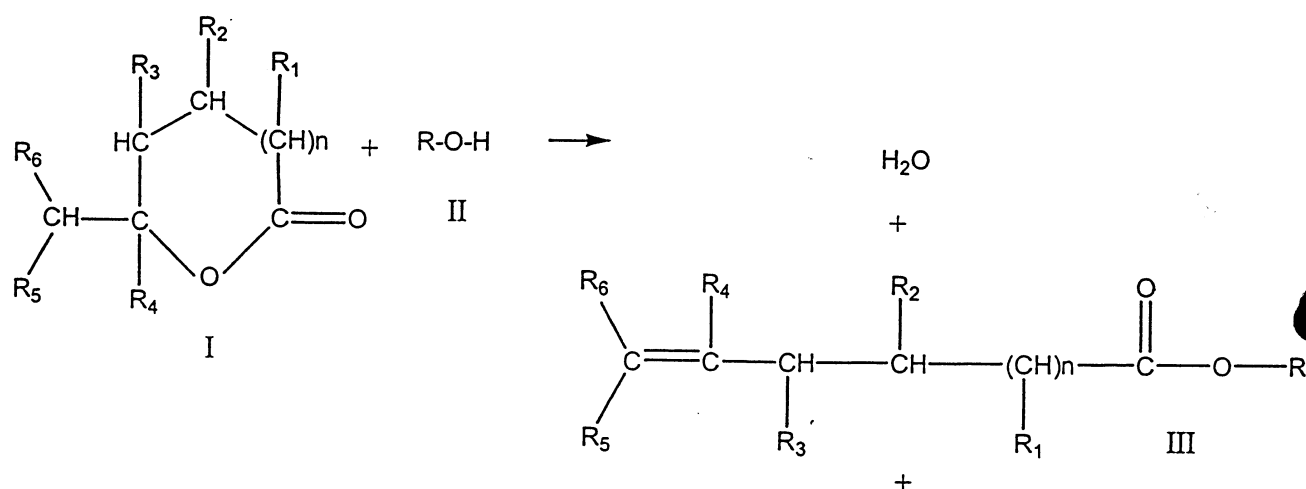
二級及三級)、羥基、氧代基、亞乙烯基或經取代亞乙烯基、矽烷基或經取代矽烷基、硝基、亞硝基、亞磺醯基、磺酸鹼金屬鹽、硼烷基或經取代硼烷基及硫醚基。

“分布”代表特定戊烯酸甲酯在戊烯酸甲酯產物總量中所佔之重量百分比。

“選擇性”代表特定戊烯酸甲酯在包含未反應反應物重量之總產物中所佔之重量百分比。

“轉化”代表特定反應物轉化成產物之重量百分比。

本發明提供一種製造式III之一或多種戊烯酸酯及其異構物之方法，包括使式I之至少一種內酯與式II之至少一種醇在多相鹼觸媒存在下接觸，形成含烯酸酯之對應異構物之反應混合物，如下列反應式所示：



其中：n = 0-2；R₁、R₂、R₃及R₄獨立為氫、烴基或經取代烴基、C₁-C₁₈未經取代或經取代烷基、未經取代或經取代烯基、未經取代或經取代環烷基、未經取代或經取代之含至少一個雜原子之環烷基、未經取代或經取代之芳基、及未經取代或經取代之雜芳基，R₅及R₆獨立為氫或含1至5個碳

1

—



2

試劑之物理或化學功能但亦可能增加阻礙不利副反應。

“多相觸媒”代表對在反應物種藉吸附而留在觸媒表面之表面上發生之反應進行操作之觸媒。

本發明方法中所用之適宜鹼觸媒為具有接受質子之能力之物質(定義為布忍斯特鹼)或為具有未成對電子對而可與原子、分子或離子形成共價鍵之物質(定義為路易士鹼)。鹼觸媒之進一步描述及如何測定特定觸媒是否為鹼性之描述見於Tanabe, K., 催化作用：科學及技術，卷2，第232-273頁，Anderson, J.及Boudart., M.編輯，Springer-Verlag, N.Y., 1981。

適宜之鹼觸媒實例包含(但不限於)金屬氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、矽酸鹽、磷酸鹽、鋁酸鹽及其組合。較佳為金屬氧化物、碳酸鹽及矽酸鹽。更好為第1族、第2族及稀土氧化物、碳酸鹽及矽酸鹽。

本發明之觸媒可以商業獲得直接使用或可自適當起始物使用本技藝已知方法製備。

本文所用之觸媒可使用為粉末狀、顆粒狀、或其他顆粒狀。選擇觸媒之最佳平均粒徑將視製程參數而定如反應器駐留時間及所需反應器流速。

本文所用之觸媒可支撐在觸媒擔體上，此為催化領域一般使用者。適宜之觸媒擔體包含(但不限於)氧化鋁、氧化鈦、氧化矽、氧化鋯、沸石、碳、黏土及其組合。可使用本技藝用以製備經支撐觸媒之任何已知方法。該擔體可為中性、酸性或鹼性，只要觸媒/擔體組合之表面為鹼性即可。

較佳之擔體為中性且具有表面積大於約 $10\text{米}^2/\text{克}$ 者。慣用之以金屬觸媒處理擔體之技術可見於B.C. Gates，多相催化作用，卷2，第1-29頁，B.L. Shapiro編輯，德州A&M大學出版，學院站，TX, 1984。

本發明之觸媒又可包括將可增進觸媒效力之觸媒添加劑及促進劑。使用該等物質為本技藝普遍悉知者(例如參見Kirt-Othmer化學技術百科全書，Howe-Grant編輯，卷5，第326-346頁(1993)，John Wiley & Sons，紐約及Ullmann's工業化學百科全書，卷A5，Gerhartz編輯，第337-346頁(1986)，VCH出版社，紐約)。觸媒促進劑之相對百分比可如所需般變化。本發明方法中可用之促進劑量為觸媒重量之約0.01%至約5.00%。

本文較佳觸媒為金屬矽酸鹽。“矽酸鹽”意指由Si、O及視情況之H所構成之陰離子。該等包含(但不限於) SiO_3^{-2} 、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$ 及 SiO_4^{-4} 及其各種水合態。更好為元素週期表第2族金屬之矽酸鹽；最好為矽酸鎂。

本文中一種特佳之觸媒為Magnesol[®]，為由美國Dallas集團公司所製造之水合、合成非晶型矽酸鎂。

其他較佳之觸媒為視情況擔持在適宜擔體上之第1族、第2族或稀土金屬之氧化物及碳酸鹽，及其組合。製備該等觸媒之一種方法為使金屬乙酸鹽溶於水中。以該溶液濕潤該擔體如氧化矽接著鍛燒。此可將乙酸鹽氧化成氧化物、碳酸鹽或其組合。該方法之較佳組合係利用週期表第1或2族之金屬。最佳組合為其中該金屬觸媒為鋇、鉍或銣。其他

較佳之觸媒包含有機酸之鹽如乙酸鈹、乙酸鋁、乙酸鉀、乙酸鋇、乙酸鎂、乙酸鈣及其混合物。

經擔體之觸媒之較佳觸媒含量範圍自約1%至約30%。更佳之觸媒金屬含量約10%至約25%。又較佳之觸媒金屬含量範圍自約12%至約22%。

該方法較好在氣相中進行。該方法可以任何適宜反應器進行，如(但不限於)流體化床、固定床、穩定態直立反應器及再計算(recalculating)之固體反應器系統。

本發明中，內酯對醇之重量比在反應開始時較好自約1/100至100/1。又較好反應開始時之內酯對醇重量比約40/60至60/40。最好重量比約50/50。

本發明方法之溫度範圍自約250°C至約500°C。又較佳溫度範圍自約275°C至約450°C。最好溫度範圍自約325°C至約400°C。

本發明方法所用之壓力範圍自約1.0 MPa至約6.9 MPa。較佳之壓力範圍自約2.0 MPa至約4.0 MPa。

本發明之方法可以批次、連續批次(亦即批次反應器串聯)或連續方法中所慣用之設備中之連續模式(例如參見H.S. Fogler, 元素化學反應工程, Prentice-Hall公司, N.J., U.S.A.)進行。作為反應產物形成之縮合物水藉此分離慣用之分離方法移除。

將了解產物之選擇性及產率可藉與觸媒額外接觸而增進。例如，在含反應物及產物之反應器流出物可在本文所述之反應條件下再於觸媒上接觸額外時間而增進反應物轉

化成產物時，可增加產率及選擇性。

本發明之方法又可包括回收或單離一或多種戊烯酸酯。此可藉本技藝已知之任何方法進行，如蒸餾、傾析、再結晶或萃取。

實驗

材料及方法

本文使用下列縮寫：

Magnesol [®]	矽酸鎂(美國 Dallas集團公司之註冊商標)
VL	γ -戊內酯或5-甲基丁內酯
MP	戊烯酸甲酯
M4P	4-戊烯酸甲酯
t-M2P	反式-2-戊烯酸甲酯
t-M3P	反式-3-戊烯酸甲酯
c-M3P	順式-3-戊烯酸甲酯
cc	立方公分
Temp.	溫度
TOS	液流上之時間
Dist.	分布
Sel.	選擇性
Conv.	轉化率

下列程序說明用以製備氧化矽擔體上之鹼觸媒。所有金屬以乙酸鹽使用。

製備在氧化矽上含20%鉍之程序

乙酸鉍(2.91克；Sigma-Aldrich公司，聖路易，MO)溶於

H₂O (14 毫升) 且溶液滴加至氧化矽 (8.07 克；W.R. Grace，哥倫比亞，MD；等級 55，12×20 網目) 中。使混合物在室溫靜置 2 小時接著混合物移入氧化鋁盤中。該盤置於水平石英管中並吹入空氣。經擔持之觸媒在空氣流中於 120℃ 加熱 4 小時接著在 450℃ 加熱 16 小時。樣品接著冷卻產生 9.87 克在氧化矽上之 20% 鉍。

實例 1-49

8 cc 觸媒饋入藉管狀加熱爐加熱之 1/2 吋外徑之 Inconel[®] (加拿大歐坦利歐濱西村之加拿大有限公司之國際鎳公司) 管狀反應器。以流速 2-6 米/小時將 γ -戊內酯及甲醇之 A (重量比 50:50 甲醇：VL) 溶液以 2 cc/小時速率饋入該反應器中。反應器流出物於甲醇之冷卻溶液 (約 10℃) 中驟冷。樣品接著在 HP 5890 氣體層析儀上使用火焰離子化偵測器分析 (含 RTX-1701 管柱 30 m×0.53 mm 內徑，得自 Restek 公司，Bellefonte, PA)。偵測器在 50℃ 維持 3 分鐘接著以 30℃/分鐘之速率加熱至 165℃ 並維持 8 分鐘。接著基於公稱化之面積百分比計算選擇性及轉化率。結果示於下表 1。該數據包含 VL 轉化百分比、對全部戊烯酸酯之選擇性百分比、及各種戊烯酸酯異構物在全部戊烯酸酯中之分布。

表 1

實例編號	觸媒	反應溫度 (°C)	TOS (小時)	% VL 轉化率	% MP 選擇性	% M4P 分布	% t-M2P 分布	% t-M3P 分布	% c-M3P 分布
1	Magnesol	300	1	62.9	72.7	48.0	13.4	24.5	14.1
2	Magnesol	325	0.5	64.1	76.3	43.6	15.9	25.6	14.9

實 例 編 號	觸媒	反應 溫度 (°C)	TOS (小時)	% VL 轉化 率	% MP 選擇 性	% M4P 分布	% t-M2P 分布	% t-M3P 分布	% c-M3P 分布
3	Magnesol	325	1	68.6	75.8	43.9	15.8	25.5	14.8
4	Magnesol	350	1	85.5	72.8	40.4	18.7	25.7	15.3
5	Magnesol	375	1	97.4	64.0	39.9	21.3	24.3	14.5
6	Magnesol	400	1	99.3	44.5	38.9	23.5	23.6	14.1
7	15% CsOAc/SiO ₂	300	1	58.5	77.3	96.0	1.7	1.4	0.9
8	15% CsOAc/SiO ₂	325	1	62.8	93.7	93.9	2.5	2.2	1.3
9	15% CsOAc/SiO ₂	350	1	69.1	95.5	90.7	3.7	3.5	2.1
10	15% CsOAc/SiO ₂	375	1	70.3	94.0	84.0	6.3	6.1	3.6
11	15% CsOAc/SiO ₂	425	1.5	95.5	37.2	61.2	14.0	14.4	8.7
12	20% CsOAc/SiO ₂	300	1	24.8	53.6	90.5	5.0	4.5	0.0
13	20% CsOAc/SiO ₂	325	1	27.7	51.4	73.1	8.8	10.7	7.4
14	20% CsOAc/SiO ₂	350	1	31.1	49.2	60.6	14.8	15.7	8.9
15	20% CsOAc/SiO ₂	375	1	29.5	35.8	50.6	18.1	19.8	11.5
16	20% CsOAc/SiO ₂	425	1	42.9	19.4	44.8	19.0	21.9	13.3
17	15% RbOAc/SiO ₂	300	1	23.4	26.4	90.4	4.7	4.9	0.0
18	15% RbOAc/SiO ₂	325	1	26.7	29.3	72.3	10.7	10.1	7.0
19	15% RbOAc/SiO ₂	350	1.5	30.5	27.4	54.4	15.1	19.1	11.4
20	15% RbOAc/SiO ₂	375	1	29.4	28.8	50.7	17.0	20.6	11.7
21	15% RbOAc/SiO ₂	425	1	34.5	18.8	38.3	20.7	25.5	13.7

實 例 編 號	觸媒	反應 溫度 (°C)	TOS (小時)	% VL 轉化 率	% MP 選擇 性	% M4P 分布	% t-M2P 分布	% t-M3P 分布	% c-M3P 分布
22	15% KOAc/SiO ₂	300	1	49.6	14.3	100.0	0.0	0.0	0.0
23	15% KOAc/SiO ₂	325	1	52.9	17.4	100.0	0.0	0.0	0.0
24	15% KOAc/SiO ₂	350	1.5	48.2	35.9	64.6	12.9	13.5	9.0
25	15% KOAc/SiO ₂	375	1	45.4	44.7	57.9	14.5	16.9	10.8
26	15% KOAc/SiO ₂	425	1	44.7	34.4	43.9	18.0	23.0	14.1
27	15% KOAc/SiO ₂	475	1	68.0	21.1	41.9	17.5	24.5	14.5
28	15% NaOAc/SiO ₂	300	1	40.8	55.5	92.1	3.9	4.0	0.0
29	15% NaOAc/SiO ₂	325	1	39.1	62.3	82.0	6.9	6.9	4.2
30	15% NaOAc/SiO ₂	350	1	38.8	66.5	71.6	11.0	10.8	6.6
31	15% NaOAc/SiO ₂	375	1	44.6	64.7	65.4	12.8	13.6	8.2
32	15% NaOAc/SiO ₂	425	1	65.7	22.4	40.8	20.9	24.8	12.2
33	15% Ba(OAc) ₂ /SiO ₂	300	1	55.4	90.8	92.7	3.1	2.6	1.6
34	15% Ba(OAc) ₂ /SiO ₂	325	1	57.2	93.1	90.4	3.9	3.6	2.1
35	15% Ba(OAc) ₂ /SiO ₂	350	1	64.8	94.7	86.1	5.5	5.3	3.1
36	15% Ba(OAc) ₂ /SiO ₂	375	1	58.4	90.1	80.0	7.9	7.6	4.6
37	15% Ba(OAc) ₂ /SiO ₂	425	1	89.6	67.1	61.8	14.3	14.9	9.0
38	15% Ba(OAc) ₂ /SiO ₂	325	0.5	57.9	91.6	90.7	3.8	3.4	2.1
39	15% Ba(OAc) ₂ /SiO ₂	325	6	57.0	90.9	91.1	3.5	3.3	2.0

實 例 編 號	觸媒	反應 溫度 (°C)	TOS (小時)	% VL 轉化 率	% MP 選擇 性	% M4P 分布	% t-M2P 分布	% t-M3P 分布	% c-M3P 分布
40	15% Mg(OAc) ₂ - 4H ₂ O/SiO ₂	300	1	60.9	92.2	65.9	12.2	14.1	7.8
41	15% Mg(OAc) ₂ - 4H ₂ O/SiO ₂	325	1	63.0	89.5	60.5	14.0	16.3	9.2
42	15% Mg(OAc) ₂ - 4H ₂ O/SiO ₂	350	1	69.1	86.1	56.8	15.3	17.6	10.3
43	15% Mg(OAc) ₂ - 4H ₂ O/SiO ₂	375	1	77.0	82.9	54.2	16.2	18.5	11.1
44	15% Mg(OAc) ₂ - 4H ₂ O/SiO ₂	425	1	96.4	49.9	48.0	19.8	20.1	12.1
45	15% Ca(OAc) ₂ · H ₂ O/SiO ₂	300	1	55.5	89.9	89.7	3.9	4.0	2.3
46	15% Ca(OAc) ₂ · H ₂ O/SiO ₂	325	1	61.6	92.4	88.8	4.2	4.4	2.6
47	15% Ca(OAc) ₂ · H ₂ O/SiO ₂	350	1	61.3	92.1	86.0	5.3	5.4	3.3
48	15% Ca(OAc) ₂ · H ₂ O/SiO ₂	375	1	68.8	90.7	83.2	6.3	6.5	4.0
49	15% Ca(OAc) ₂ · H ₂ O/SiO ₂	425	1	85.5	62.2	75.7	9.3	9.4	5.6

伍、中文發明摘要：

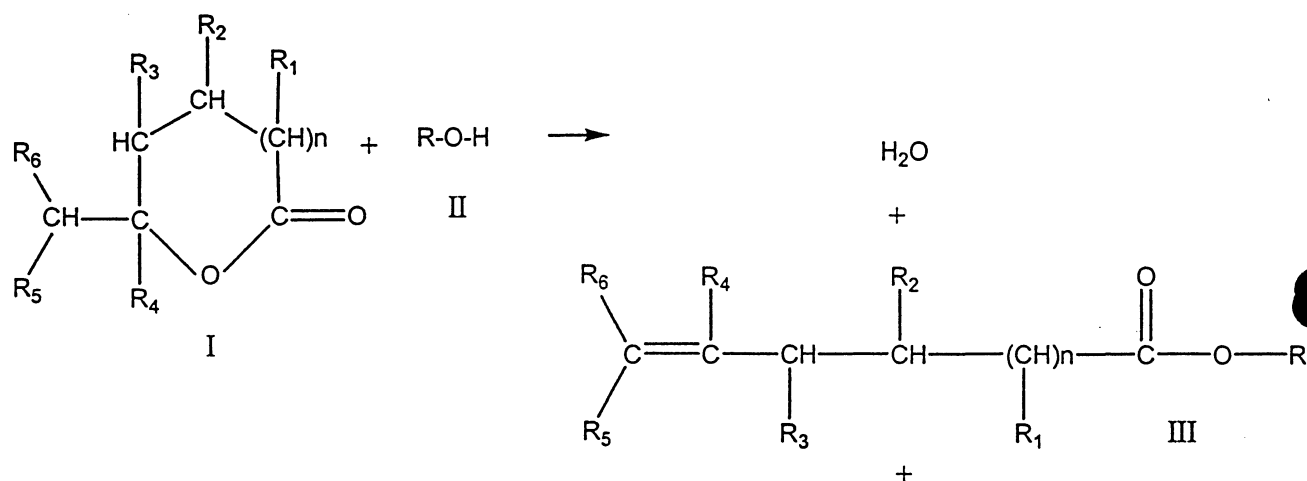
本發明係有關在鹼性觸媒存在下由對應內酯類及醇類合成烯酸酯類。更詳言之，本發明有關自5-甲基丁內酯及甲醇合成4-戊烯酸甲酯。

陸、英文發明摘要：

The invention relates to the synthesis of alkenoate esters from a corresponding lactone and an alcohol in the presence of a basic catalyst. More specifically, this invention relates to the synthesis of methyl-4-pentenoate ester from 5-methyl butyrolactone and methanol.

拾、申請專利範圍：

1. 一種製備式III所示之烯酸烷酯之方法，其包括使式I之內酯與式II之醇在多相鹼觸媒存在下接觸，形成對應之烯酸烷酯，其中該鹼觸媒視情況擔持在觸媒擔體上，



其中：

$n=0-2$ ；

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為氫、烴基或經取代烴基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 未經取代或經取代烷基、未經取代或經取代烯基、未經取代或經取代環烷基、未經取代或經取代之含至少一個雜原子之環烷基、未經取代或經取代之芳基、及未經取代或經取代之雜芳基；

R_5 及 R_6 獨立為氫或含1至5個碳原子之烷基，

其中 R_5 及 R_6 之碳原子總數不超過5，且 R 為含1至6個碳原子之烷基。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中 $n=0$ 及 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 獨立為氫。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中 R 為甲基。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該內酯為 γ -戊內酯及醇為甲醇。
5. 如申請專利範圍第1或4項之方法，其中該內酯對該醇之重量比自1/100至100/1。
6. 如申請專利範圍第1或4項之方法，其中該內酯對該醇之重量比自40/60至60/40。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹼觸媒係選自金屬矽酸鹽、金屬碳酸鹽、金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬磷酸鹽、金屬鋁酸鹽及其組合所成之組群。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹼觸媒係選自第1族、第2族及稀土矽酸鹽；第1族、第2族及稀土氧化物；第1族、第2族及稀土碳酸鹽；及其組合所成之組群。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法係在250°C至500°C之溫度範圍內進行。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法係在325°C至400°C之溫度範圍內進行。
11. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該金屬係選自鋇、鉍及鎂所成之組群。
12. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該鹼觸媒含量為反應物重量之自1%至30%。
13. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該鹼觸媒含量為反應物重量之自10%至25%。
14. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該鹼觸媒含量為反應物重量之自12%至22%。

15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法係在氣相中進行。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

