

公 399035

399035

附件三:第 85107948 號專利申請案中文說明書修正頁

民國 87 年 月 6 呈

87年6月18日 修正

申請日期	85 年 7 月 1 日
案 號	85107948
類 別	Co7C 1/00, Co7F 19/0

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	碳架橋雙環戊二烯化合物之製備方法
	英 文	Process for preparing a carbon-bridged biscyclopentadiene compound
二、發明 創 作 人	姓 名	(1) 法蘭克·古伯 Kuber, Frank (2) 麥可·理德 Riedel, Michael
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國
	住、居所	(1) 德國歐伯塞爾布里必斯克街十號 Bleibiskopfstraße 10, D-61440 Oberursel, Germany (2) 德國法蘭克福吉森漢門史翠斯 95 號 Geisenheimerstraße 95, 60529 Frankfurt, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 漢斯·卓諾 Zauner, Hans 喬傑·路茲 Lutz, Jurgen
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 赫斯特化工廠 Hoechst Aktiengesellschaft
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國緬因河畔法蘭克福 D-65926 Frankfurt am Main, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 漢斯·卓諾 Zauner, Hans 喬傑·路茲 Lutz, Jurgen

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

德國 1995 年 6 月 30 日 19523595.9 ☒有主張優先權

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

五、發明說明 (1)

本發明係有關製備碳架橋雙環戊二烯化合物的方法及此方法作為製備可用為觸媒化合物，例如用以製備聚烯烴者的碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物的程序中之附屬步驟的用途。

從文獻中可知聚烯烴可以在金屬雙環戊二烯化合物組合鋁氧烷或其他輔觸媒的存在中製備成，其中該鋁氧烷或其他輔催媒因其所具路易士酸性之故，可將中性的金屬雙環戊二烯化合物轉化成陽離子而將其安定化。

金屬雙環戊二烯化合物和半膠合錯合物的大重要性不僅在於烯烴的聚合或低聚合，而且在於彼等也可以用為氫化，環氧化，異構化和 C - C 偶合之觸媒 (Chem. Rev. 1992, 92, 965-994)。

碳架橋金屬雙環戊二烯化合物在文獻中有記載 (U S 4, 892, 85; E P 4 16 5 6 6)。這些金屬雙環戊二烯化合物的合成係經由碳架橋雙環戊二烯配位體系統的製備而進行的，其係以許多階段實施且只得到非常小的產率。

E P 4 5 6 4 5 5 揭示出第四銨化合物在環戊二烯的烷基化之中的用途。

Organometallics 10, 1991, 3739-3745 頁揭示出氯化三乙基苺銨在雙環戊二烯基二甲基甲烷的合成中之用途。

從文獻中可知環戊二烯可與環酮在添加鹼之下直接反應而得架橋雙環戊二烯配基 (J. Chem. Research (S),

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

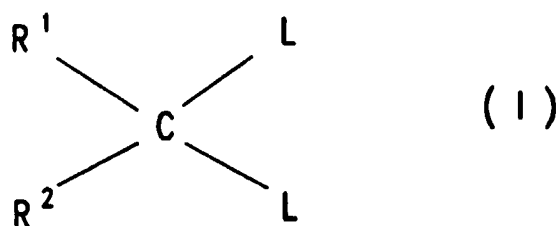
五、發明說明 (2)

1992, 162)。此合成係以低產率進行且隨後需要複雜的層析術分離。

所以本發明的目的為提出一種避免先前技藝的缺點之碳架橋雙環戊二烯化合物製備方法。

綜上所述本發明提出一種製備碳架橋雙環戊二烯化合物的方法，其包括用一或兩種環戊二烯化合物 L H，其中至少有一環戊二烯化合物為經取代環戊二烯化合物，與羰基化合物在至少一種鹼和至少一種相轉移觸媒的存在中反應。

該碳架橋雙環戊二烯化合物較佳者具有式 I



式中 L 為彼此獨立地相同或相異之環戊二烯基，其中至少有一 L 基為經取代環戊二烯基，且 R^1 與 R^2 為相同或相異者而各為氫原子或 $C_1 - C_{30}$ 烴基。

式 I 中的環戊二烯基 L 可為未經取代或經取代者。彼等可相同或相異，較佳者為相同。

經取代環戊二烯基 L 的例子有：

四甲基環戊二烯，3-甲基環戊二烯，3-第三丁基環戊二烯，甲基-第三丁基環戊二烯，異丙基環戊二烯，二甲基環戊二烯，三甲基環戊二烯，三甲基乙基環戊二烯，3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

— 苯基環戊二烯，二苯基環戊二烯，茚，2-甲基茚，2-乙基茚，3-甲基茚，3-第三丁基茚，3-三甲基矽烷基茚，2-甲基-4-苯基茚，2-乙基-4-苯基茚，2-甲基-4-萘基茚，2-甲基-4-異苯基茚，苯並茚，2-甲基-4，5-苯並茚，2-甲基-蒽茚，2-甲基-4，6-二異丙基茚，萘，2-甲基萘或2，7-二-第三丁基萘。

該環戊二烯基 L 中之一或兩者為經取代的環戊二烯基，特別是茚衍生物，例如茚，2-甲基茚，2-乙基茚，3-甲基茚，3-第三丁基茚，3-三甲基矽烷基茚，2-甲基-4-苯基茚，2-乙基-4-苯基茚，2-甲基-4-萘基茚，2-甲基-4-異丙基茚，苯並茚，2-甲基-4，5-苯並茚，2-甲基- α -蒽茚，2-甲基-4，6-二異丙基茚或萘基衍生物例如萘，2-甲基萘或2，7-二-第三丁基萘。

R^1 和 R^2 兩者可相同或相異，較佳者為相同，且為 $C_1 - C_{30}$ -烷基例如 $C_1 - C_{10}$ -烷基或 $C_6 - C_{14}$ -芳基。 R^1 與 R^2 兩者也可與連接彼等的原子一起形成一環系統，其較佳者含有4至40，特別佳者5至15個碳原子。

式 I 碳架橋雙環戊二烯化合物的例子有：

2，2-二茚基丙烷，2，2-二茚基丁烷，2，2-二茚基甲烷，2，2-二茚基環戊烷，2，2-二茚基環己烷，1，1-二茚基-1-苯基-乙烷，1，1-二茚基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (4)

乙烷，1，1-二苄基丙烷，2，2-二-(2'-甲基-4'-苯基苄基)丙烷，2，2-二-(2'-乙基-4'-苯基-苄基)丙烷，2，2-二-(2'-甲基-4'-苯基苄基)丙烷，2，2-二-(2'-甲基-4'-5'-苯並苄基)丙烷，1，1-二(2'-甲基-4'-苯基苄基)-1-苯基乙烷，1，1-二-(2'-乙基-4'-苯基-苄基)-1-苯基乙烷，1，1-二-(2'-甲基-4'-苯基苄基)-1-苯基乙烷，2，2-雙環戊二烯基丁烷，2，2-二-(甲基環戊二烯基)丙烷，2-環戊二烯基-2-萘基丙烷，2-(3'-甲基環戊二烯基)-2-萘基丙烷，2-苄基-2-萘基丙烷，2-環戊二烯基-2-苄基丙烷，1-環戊二烯基-1-萘基-1-苯基乙烷，1-苄基-1-萘基-1-苯基乙烷，2-(3'-第三丁基環戊二烯基)-2-萘基丙烷，1-環戊二烯基-1-苄基-1-苯基乙烷。

要製備式 I 中兩個環戊二烯基 L 為相同者之雙環戊二烯化合物時，係利用一種環戊二烯化合物 L H。要製備式 I 中兩個環戊二烯基為相異者的雙環戊二烯化合物時，後使用兩個不相同的環戊二烯化合物 L H。

本發明方法中所用的環戊二烯化合物 L H 可為經取代或未經取代者，其中至少有一環戊二烯化合物後經取代的環戊二烯化合物。

經取代環戊二烯化合物 L H 的例子有

四甲基環戊二烯，甲基環戊二烯，第三丁基環戊二烯，甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

基一第三丁基環戊二烯，異丙基環戊二烯，二甲基環戊二烯，三甲基環戊二烯，三甲基乙基環戊二烯，苯基環戊二烯，二苯基環戊二烯，蒽，2-甲基蒽，2-乙基蒽，3-甲基蒽，3-第三丁基蒽，3-三甲基矽烷基蒽，2-甲基-4-苯基蒽，2-乙基-4-苯基蒽，2-甲基-4-萘基蒽，2-甲基-4-異丙基蒽，苯並蒽，2-甲基-4，5-苯並蒽，2-甲基- α -蒎蒽，2-甲基-4，6-三異丙基蒽，萘，2-甲基萘或2，7-二-第三丁基萘。

本發明方法中所用一或兩個環戊二烯化合物為經取代的環戊二烯化合物，特別是蒽衍生物，例如蒽，2-甲基蒽，2-乙基蒽，3-甲基蒽，3-第三丁基蒽，3-三甲基矽烷基蒽，2-甲基-4-苯基蒽，2-乙基-4-苯基蒽，2-甲基-4-萘基蒽，2-甲基-4-異丙基蒽，苯並蒽，2-甲基-4，5-苯並蒽，2-甲基- α -蒎蒽，2-甲基-4，6-二異丙基蒽或萘衍生物例如萘，2-甲基萘或2，7-二-第三丁基萘。

本發明方法中所用的羰基化合物較佳者為酮類例如丙酮，乙醯苯，二苯甲酮，環己酮，環戊酮，2-己酮，2-丁酮，2-甲基-3-戊酮或2，2-二甲基-3-丁酮或醛類例如乙醛或苯甲醛。

可用的鹼為元素週期表第 I a，II a，或 III a 族的氫氧化物，例如 LiOH，NaOH，KOH，RbOH，Mg(OH)₂，Ca(OH)₂ 和 Sr(OH)₂。較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (6)

佳者為使用一種鹼，例如 LiH ， NaOH 或 KOH 。

可用的相轉移觸媒為式 $[\text{R}^3_4\text{Z}]^+\text{X}^-$ 的第四銨鹽和鎂鹽，其中 R^3 可相同或相異且各為氫原子，鹵素原子或 $\text{C}_1 - \text{C}_{40}$ -基例如 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -烷基， $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ -烷氧基， $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -芳基， $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ -烯基， $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ -芳烷基， $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ 烷芳基，或 $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$ -芳烯基，其各可載著基例如 $-\text{NR}^4_3$ ， $-\text{SK}^4_2$ ， $-\text{SiR}^4_3$ 或 $-\text{OSiR}^4_3$ ，此處 R^4 可相同或相異且各為鹵素原子， $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ -烷基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ -芳基，或兩個或更多個 R^3 基與連接彼等的原子一起可形成一環系統，其較佳者含有 4 至 40，特別較佳者 5 至 15 個碳原子； Z 為氮或磷且 X^- 為鹵素原子，氫氧根，四鹵硼酸根（如四氟硼酸根），硫酸氫根，硫酸根或六鹵磷酸根（如六氟磷酸根）。

適合作為相轉移觸媒的化合物之例子有：

氯化苄基三甲基銨，氫氧化苄基三甲基銨（特別是其 40 % 濃度的水溶液），溴化十六基三甲基銨，氯化十六基三甲基銨（特別是其 50 % 濃度的水溶液），溴化乙基十六基二甲基銨，四氟硼酸四乙銨，溴化四乙銨，氫氧化四乙銨（特別是其 20 % 濃度的水溶液），氯化苄基三乙基銨，氫氧化苄基三乙基銨，溴化四丙銨，氯化四丁銨，氟化四丁銨三水合物，四氟硼酸四丁銨，硫酸氫四丁銨，氫氧化四丁銨（特別是其在甲醇中的 12.5 % 濃度溶液），溴化苄基三丁銨，溴化四辛銨，氯化甲基三辛基銨，溴化四

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

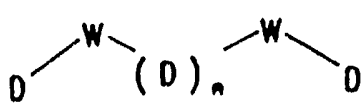
裝

訂

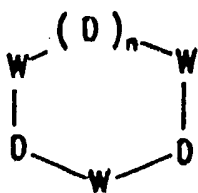
五、發明說明 (7)

丁磷，氯化四丁磷，溴化三丁基十六基磷，溴化乙基三辛基磷，氯化丁基三苯基磷，及溴化四苯基磷。

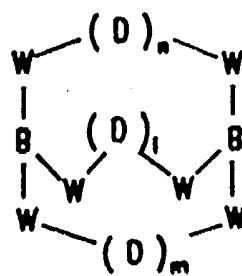
可用的其他相轉移觸媒為冠狀化合物，特別是具有式 II，III 和 IV 者，



(III)



(III')



(IV)

其中 D 為 S，O，NR⁵，PR⁵ 且 R⁵ 可相同或相異而各為氫原子，鹵素原子，C₁ - C₄₀-基例如 C₁ - C₂₀-烷基，C₁ - C₁₀-烷氧基，C₆ - C₂₀-芳基，C₂ - C₁₂-烯基，C₇ - C₄₀-芳烷基，C₇ - C₄₀-烷芳基或 C₈ - C₄₀-芳烯基，其各可載著 -NR⁶₃，-SR⁶₂，-SiR⁶₃ 或 -DSiR⁶₃ 基，此處 R⁶ 可相同或相異且各為鹵素原子，C₁ - C₁₀-烷基或 C₆ - C₁₀-芳基，W 為相同或相異的部份體 [R⁷₂C]_n，此處 R⁷ 為相同或相異者且各為氫原子，鹵素原子，C₁ - C₄₀-基例如 C₁ - C₂₀-烷基，C₁ - C₁₀-烷氧基，C₆ - C₂₀-芳基，C₂ - C₁₂-烯基，C₇ - C₂₀-芳烷基，C₇ - C₄₀-烷芳基，或 C₈ - C₄₀-芳烯基，其各可載著 -NR⁸₃，-SR⁸₂，-SOR⁸₃ 或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8)

— O S i R⁸₃基，此處 R⁸ 為鹵素原子，C₁ — C₁₀— 烷基或 C₆ — C₁₀— 芳基，或兩個或更多個 R⁷ 基與連接彼等的原子一起形成一環系統，其較佳者含有 4 至 40，特別較佳者 5 至 15 個原子，特別是碳原子，

m，l 和 m 可相同或相異且各為 1 至 40，較佳者 1 至 5 的整數，且較佳者為相同者，

且 B 可相同或相異且為 N R⁹ 或 P R⁹，此處 R⁹ 為氫原子，鹵素原子或 C₁ — C₄₀— 基例如 C₁ — C₂₀— 烷基，C₁ — C₁₀— 烷氧基，C₆ — C₂₀— 芳基，C₂ — C₁₂— 烯基，C₇ — C₄₀— 芳烷基，C₇ — C₄₀— 烷芳基，或 C₈ — C₄₀— 芳烯基，其可載著 — N R¹⁰₃，— S R¹⁰₂，— S i R¹⁰₃，或 — O — S i R¹⁰₃ 基，此處 R¹⁰ 為鹵素原子，C₁ — C₁₀— 烷基或 C₆ — C₁₀— 芳基。

冠狀化合物的例子為：

12-冠-4，15-冠-5，苯並-15-冠-5，
18-冠-6，癸基-18-冠-6，二苯並-18-冠-6，二環己基-18-冠-8，二苯並-24-冠-8，
(+)-18-冠-6-四羧酸，N-苯基氮雜-15-冠-5，[®] Kryptofix 21，[®] Kryptofix 22，
[®] Kryptofix 22 DD，[®] Kryptofix 23，三-[2-(—甲氧基乙氧基)—乙基]胺，[®] Kryptofix 5，
[®] Kryptofix 111，[®] Kryptofix 211，[®] Kryptofix 221，
[®] Kryptofix 221D，[®] Kryptofix 222，[®] Kryptofix 222B (50% 甲苯中溶液)，[®] Kryptofix 222BB，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

- ® Kryptofix 222CC (5 0 % 濃度的甲苯中溶液) ,
- ® Kryptofix 222D (5 0 % 濃度的甲苯中溶液) ,
- ® Kryptofix 221B (聚合物) , 和
- ® Kryptofix 222B (聚合物) 。

於本發明方法中，較佳者為使用相轉移觸媒。相轉移觸媒的濃度可為以所用環戊二烯化合物 L H 的量為基之 0 . 1 至 1 0 0 莫耳 % ，特別較佳者為 1 至 2 0 莫耳 % 。

本發明方法係在單相或複相系統中於至少一種鹼和至少一種相轉移觸媒的存在中進行的。本發明方法較佳者係在複相系統中進行，特別是在兩相系統中，其中一相為有相溶劑，例如芳族溶劑如甲苯，二甲苯或脂族溶劑例如四氫呋喃，己烷或二氯甲烷，且其第二相為水。特別較佳者為兩相系統：甲苯／水，二氯甲烷／水和四氫呋喃／水。鹼在水相中的濃度可為 5 至 7 0 重量 % ，較佳者 2 5 至 6 0 重量 % 。

要合成含有兩個相同環戊二烯基 L 的碳架橋雙環戊二烯化合物時，可使用超量的環戊二烯化合物 L H (以羰基化合物計算) ，較佳者為使用以所用羰基化合物 (例如丙酮或乙醯苯) 為基計算之 2 至 3 當量的環戊二烯化合物 L H 。於含有兩個不同環戊二烯基 L 的碳架橋雙環戊二烯化合物的合成中，係使用兩種不同的環戊二烯化合物 L H 。於此情況中，係將該兩種環戊二烯化合物之一先與羰基化合物反應，兩種成份的比例約為 1 : 1 。於一段反應時間，可為 3 0 分鐘至 1 0 0 小時，較佳者 3 0 分鐘至 2 0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

小時，之後，加入第二種環戊二烯化合物。

反應溫度可為 0 °C 至 100 °C，較佳者為 0 °C 至 30 °C。反應時間通常為 30 分至 100 小時，較佳者為 30 分至 20 小時。

有機相 / 水 (例如甲苯 / 水，二氯甲烷 / 水或四氫呋喃 / 水) 的體積比例可為 10000 : 1 至 1 : 50 之間，較佳者 100 : 1 至 1 : 10 之間，特別較佳者為 10 : 1 至 1 : 1 之間。

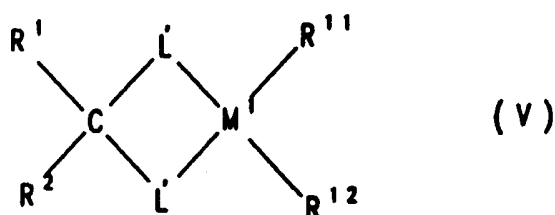
較佳者，係在開始時將環戊二烯化合物 L H 和羰基化合物給到有機溶劑之內，然後加入含有鹼和相轉移觸媒的水相。也可以用其他方式來進行反應。再者，可以將羰基化合物於 1 分至 100 小時，較佳者 15 分至 4 小時期間內逐滴加到含有環戊二烯化合物 L H，鹼和相轉移觸媒的兩相系統 (例如甲苯 / 水，二氯甲烷 / 水或四氫呋喃 / 水) 之中。

用本發明方法可得到的碳架橋雙環戊二烯化合物可以雙鍵異構物的形式形成。

本發明方法顯著之處在於，特別者，可用簡單，單一階段合成以高產率得到碳架橋雙環戊二烯化合物之事實。橋 (R^1R^2C) 和環戊二烯基 L 的取代型態可在廣範圍內變異。

本發明也提出本發明方法作為製備碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物，特別是式 V 碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物的方法所附屬步驟之用途

五、發明說明 (11)



式中 M^1 為元素週期表第 III b, IV b, V b 或 VI b 族的元素，特別是 IV b 族元素。

式中 L' 彼此獨立地為相同或相異的環戊二烯基，其中至少有一環戊二烯基 L' 為經取代的環戊二烯基， R^1 和 R^2 為相同或相異者且各為氫或 $C_1 - C_{30}$ -烴基例如 $C_1 - C_{10}$ -烷基或 $C_6 - C_{14}$ -芳基， R^1 和 R^2 基與連接彼等的原子一起形成一環系統，其較佳者含有 4 至 40，特別較佳者 5 至 15 個碳原子，且 R^{11} 和 R^{12} 為相同或相異者且各為氫，鹵素原子或 $C_1 - C_{40}$ -基例如 $C_1 - C_{10}$ -烷基， $C_1 - C_{10}$ -烷氧基， $C_6 - C_{14}$ -芳基， $C_6 - C_{14}$ -芳氧基， $C_2 - C_{10}$ -烯基， $C_7 - C_{40}$ -芳烷基， $C_7 - C_{40}$ -烷芳基， $C_8 - C_{40}$ -芳烯基， $C_8 - C_{40}$ -芳炔基， $C_2 - C_{10}$ -炔基， $C_7 - C_{40}$ -芳炔基， $C_7 - C_{40}$ -烷芳基或 $C_8 - C_{40}$ -芳炔基。

式 V 中的環戊二烯基 L' 可為未經取代或經取代者。彼等可相同或相異，較佳者為相同。

經取代環戊二烯基 L' 的例子有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

四甲基環戊二烯基，3-甲基環戊二烯基，3-第三丁基環戊二烯基，甲基-第三丁基環戊二烯基，異丙基環戊二烯基，二甲基環戊二烯基，三甲基環戊二烯基，三甲基乙基環戊二烯基，3-苯基環戊二烯基，二苯基環戊二烯基，蒎基，2-甲基蒎基，2-乙基蒎基，3-甲苯蒎基，3-第三丁基蒎基，3-三甲基矽烷基蒎基，2-甲基-4-苯基蒎基，2-乙基-4-苯基蒎基，2-甲基-4-萘基蒎基，2-甲基-4-異苯基蒎基，苯並蒎基，2-甲基-4，5-苯並蒎基，2-甲基- α -蒎蒎基，2-甲基-4，6-三異丙基蒎基，萘基，2-甲基萘基或2，7-二-第三丁基萘基。

該環戊二烯基 L' 中之一或兩者為經取代的環戊二烯基，特別是蒎基衍生物，例如蒎基，2-甲基蒎基，2-乙基蒎基，3-甲基蒎基，3-第三丁基蒎基，3-三甲基矽烷基蒎基，2-甲基-4-苯基蒎基，2-乙基-4-苯基蒎基，2-甲基-4-萘基蒎基，2-甲基-4-異丙基蒎基，苯並蒎基，2-甲基-4，5-苯並蒎基，2-甲基- α -蒎蒎基，2-甲基-4，6-二異丙基蒎基或萘基衍生物例如萘基，2-甲基萘基或2，7-二-第三丁基萘基。

R¹ 和 R² 兩者可相同或相異，較佳者為相同，且為 C₁ - C₃₀-烴基例如 C₁ - C₁₀-烷基或 C₆ - C₁₄-芳基。R¹ 與 R² 兩者也可與連接彼等的原子一起形成一環系統，其較佳者含有 4 至 40，特別佳者 5 至 15 個碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明 (13)

原子。

較佳者， M^1 為元素週期表第 IV 族的元素，例如鈦，銦或鉛，特別是銦， R^1 和 R^2 係相同或相異者，較佳者為相同且為氫， $C_1 - C_{10}$ -烷基或 $C_6 - C_{14}$ -芳基，特別者 $C_1 - C_5$ -烷基，且 R^{11} 和 R^{12} 基較佳者為相同且為 $C_1 - C_4$ -烷基例如甲基或為鹵素原子例如氯。

本發明金屬雙環戊二烯化合物製備方法可得到的碳架橋雙環戊二烯金屬化合物之例子有：

氯化亞異丙基二 - (2 , 3 , 4 , 5 - 四甲基環戊二烯基) 銦，

二氯化甲基苯基亞甲基二 (2 , 3 , 4 - 三甲基環戊二烯基) 銦，

二苯基亞甲基二 (2 , 3 , 4 , 5 - 四甲基環戊二烯基) 二甲基 - 銦，

二氯化亞甲基二 - (1 - 苄基) 銦，

二氯化亞異丙基二 - (1 - 苄基) 銦，

二氯化甲基苯基亞甲基二 - (1 - 苄基) 銦，

二氯化二苯基亞甲基二 - (1 - 苄基) 銦，

二氯化亞甲基二 - (1 - (4 - 苯基苄基)) 銦，

二氯化亞異丙基二 (1 - (4 - 苯基苄基)) 銦，

二氯化亞異丙基二 - (1 - (4 - 苯基苄基)) 銦，

二氯化甲基苯基亞甲基 (1 - (4 - 苯基苄基)) 銦，

二氯化二苯基亞甲基二 - (1 - (4 - 苯基苄基)) 銦，

二氯化亞甲基二 - (1 - (4 - 異丙基苄基)) 銦，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

張

訂

五、發明說明 (14)

二氯化亞異丙基二 - (1 - (4 - 異丙基茚基)) 鋅，
 甲基苯基亞甲基二 - (1 - (4 - 異丙基茚基)) 二甲基
 鋅，
 二氯化二苯基亞甲基二 - (1 - (4 - 異丙基茚基)) 鉛
 ，
 二氯化亞甲基 (1 - (4 , 5 - 苯並茚基)) 鋅，
 二氯化亞異丙基二 (1 - (4 , 5 - 苯並茚基)) 鋅，
 二氯化甲基苯基亞甲基二 - (1 - (4 , 5 - 苯並茚基)
) 鋅，
 二氯化二苯基亞甲基二 - (1 - (4 , 5 - 苯並茚基))
 鋅，
 二氯化亞異丙基 (1 - 茚基) (環戊二烯基) 鋅，
 二氯化亞異丙基 (1 - 茚基) (3 - 甲基環戊二烯基) 鋅
 ，
 二氯化甲基苯基亞甲基 (1 - 茚基) (環戊二烯基) 鋅，
 二氯化二苯基亞甲基 (1 - 茚基) (環戊二烯基) 鋅，
 二氯化二苯基亞甲基 (1 - (4 - 異丙基) 茚基) (環戊
 二烯基) 鋅，
 二氯化亞異丙基 (1 - 茚基) (環戊二烯基) 鈦，
 二氯化亞異丙基 (1 - 茚基) (3 - 甲基環戊二烯基) 鈦
 ，
 二氯化甲基苯基亞甲基 (1 - 茚基) (環戊二烯基) 鈦，
 二氯化二苯基亞甲基 (1 - 茚基) (環戊二烯基) 鈦，
 二氯化亞異丙基 (1 - 茚基 (9 - 蒾基)) 鋅，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明 (15)

二氯化亞異丙基 (9 - 萘基) (3 - 甲基環戊二烯基) 鋅 ,

二氯化亞異丙基 (9 - 萘基) (3 - 第三丁基環戊二烯基) 鋅 ,

二氯化甲基苯基亞甲基 (9 - 萘基) (環戊二烯基) 鋅 ,

二氯化二苯基亞甲基 (9 - 萘基) (環戊二烯基) 鋅 ,

二氯化二苯基亞甲基 (9 - 萘基) (3 - 苯基環戊二烯基) 鋅 ,

二氯化二苯基亞甲基 (1 - (4 - 異丙基) 茚基) (9 - 萘基) - 鋅 ,

二氯化亞異丙基 (9 - 萘基) (環戊二烯基) 鋅 ,

二氯化甲基苯基亞甲基 (9 - 萘基) (環戊二烯基) 鈦 ,

二苯基亞甲基 (9 - 萘基) (環戊二烯基) - 二甲基鈦 ,

二氯化二苯基亞甲基 (9 - (2 , 7 - 二 - 第三丁基) 萘基) (環戊二烯基) 鋅 ,

二氯化亞異丙基 (9 - (2 , 7 - 二 - 第三丁基) 萘基) - (環戊二烯基) 鋅。

本發明因此也提出一種製備碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物之方法，其包括下述步驟：

a) 用一或兩種環戊二烯化合物 L H，其中至少有一種環戊二烯化合物為經取代環戊二烯化合物，與羰基化合物在至少一種鹼和至少一種相轉移觸媒之存在中反應而得碳架橋雙環戊二烯化合物，及

b) 將步驟 a) 中所得碳架橋雙環戊二烯化合物與金屬化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (16)

合物 $M^1 X_p$ ，其中 M^1 為元素週期表第 III b，IV b，V b 或 VI b 族的元素，X 為 $C_1 - C_{40}$ -基例如 $C_1 - C_{10}$ -烷基或 NR^{13}_2 ，此處 R^{13} 為 $C_1 - C_{20}$ -烴基例如 $C_1 - C_{10}$ -烷基或 $C_6 - C_{16}$ -芳基，鹵素或假鹵素且 p 為 0 至 4 的整數，在該步驟 a) 中所得碳架橋雙環戊二烯化合物可被錯合而得碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物之條件下反應。

該碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物製備方法的第二步驟 (b) 可經由文獻方法來進行 (例如 AU - A - 3 1 4 7 8 / 8 9 ; J. Organomet. Chem. 1988, 342, 21 或 EP - A 2 8 4 7 0 7，這些都特意地併於本文以為參考)。該碳架橋雙環戊二烯化合物最好先與式 $R^{14}M^2$ 化合物反應，式中 M^2 為元素週期表第 I a，II a 或 III a 的金屬且 R^{14} 為 $C_1 - C_{20}$ -烴基例如 $C_1 - C_{10}$ -烷基或 $C_6 - C_{14}$ -芳基，然後與金屬化合物 $M^1 X_p$ 反應。該等反應較佳者係在適當溶劑中進行，例如脂族或芳族溶劑例如己烷或甲苯，醚溶劑例如四氫呋喃或乙醚或在鹵化烴中進行例如在二氯甲烷或鄰-二氯苯之中。於式 $M^1 X_p$ 金屬化合物中， M^1 較佳者為元素週期表第 III b 族元素，X 較佳者為鹵素原子或 NR^{13}_2 ，其中 R^{13} 為 $C_1 - C_{10}$ -烴基例如 $C_1 - C_{10}$ -烷基或 $C_6 - C_{10}$ -芳基，且 p 較佳者為 4。該碳架橋雙環戊二烯化合物可用異構物混合物的形式使用。

式 V 碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物鹵化物可用文獻方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

張

訂

五、發明說明 (17)

法轉換成對應的一烷基或二烷基化合物，例如經由與烷基化劑如鋰烷基化合物反應 (J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 623) 。

式 V 碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物可形成爲外消旋形式和內消旋形式的混合物。異構物形式的分離，特別是內消旋形式的取出，在原理上皆爲已知者 (AU - A - 3 1 4 7 8 / 8 9 ; J. Organomet. Chem. 1988, 342, 21; EP - A 2 8 4 7 0 7) 且可經由用各種溶劑以萃取或再結晶方式進行。

本發明方法可簡單地製備出高產率的碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物。

用本發明雙環戊二烯基金屬化合物製備方法可得之碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物可以與輔觸媒一起用爲高活性觸媒成份，例如用以製備烯烴聚合物者。

將烯烴聚合是可能的，特別是式

$R^a - CH = CH - R^b$ 者，其中 R^a 和 R^b 可相同或相異且各爲氫原子或具有 1 至 20 個碳原子的烴基。 R^a 與 R^b 也可以與連接彼等的碳原子一起形成一環。彼等烯烴的例子有乙烯，丙烯，1 - 丁烯，1 - 己烯，1 - 辛烯，4 - 甲基 - 1 - 戊烯，1, 3 - 丁二烯，異戊間二烯，原冰片烯，二甲撐八氫茱萸或厚冰片二烯。其中特別是乙烯和丙烯可以同之聚合，乙烯可與 $C_3 - C_{20}$ - 烯烴及 / 或 $C_4 - C_{20}$ - 二烯共聚合或可用乙烯與環烯烴共聚合。

該聚合可爲同元聚合或共聚合且可在溶液，懸浮液或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

張

訂

五、發明說明 (18)

氣相中，連續地或批次地，以一或多個階段，在 0 至 200 °C，較佳者 30 至 100 °C 的溫度下進行。

原則上，聚合反應中的適當觸媒為由於其路易士酸性可將中性金屬雙環戊二烯化合物轉化成陽離子並將其安定住（“不穩定配位”）之任何化合物。此外，該輔觸媒或從彼等形成的陰離子必須不會與所形成的陽離子進行進一步反應（EP 427 697）。有關該輔觸媒，較佳者係使用鋁化合物及／或硼化合物。

所用的輔觸媒較佳者為鋁氧烷（EP - A 129 - 368，Polyhedron 1990，9，429）。可取代鋁氧烷或與其併用為輔觸媒者為硼化合物，特別是具有式 $R_xNH_{4-x}BR_4'$ ， $R_xPH_{4-x}BR_4'$ ， R_3CBR_4' ，或 BR_3' 。於這些式中，x 為 1 至 4 的整數，較佳者為 3，諸 R 基可相同或相異，較佳者為相同，且為 $C_1 - C_{10}$ -烷基， $C_6 - C_{18}$ -芳基或 2 個 R 基與連接彼等的原子一起形成一環；且 R' 基可相同或相異，較佳者為相同，且為 $C_6 - C_{18}$ -烷基或 $C_6 - C_{18}$ -芳基，其可含烷基，鹵烷基或氟取代基（EP - A 277 003，277 004，426 638，427 697）。

可以在用於聚合反應之前將金屬雙環戊二烯化合物用輔觸媒，特別是鋁氧烷預活化。此舉可以明顯地增加聚合活性。金屬雙環戊二烯化合物的預活化最好是在溶液中進行。此時，最好是將金屬雙環戊二烯化合物溶解在該鋁氧烷／惰性烴溶液內。適當的惰性烴為脂族或芳族烴。較佳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (19)

者為使用甲苯。

要脫除烯烴中所含觸媒毒時，有利者是使用鋁化合物，較佳者鋁烷基化合物例如三甲鋁或三乙鋁進行純化。該純化可在聚合系統本身內，或在該烯烴加到聚合系統中之前與該鋁化合物接觸而進行並於隨後再將其分離出。

於聚合程序中可加入氫作為分子量調節劑及／或用以增加催化活性。此舉可得到低分子量的聚烯烴例如蠟。

該金屬雙環戊二烯較佳者係在聚合反應器之外以分開的步驟用適當溶劑與該輔觸媒反應。於此步驟中可進行施加到擔體之上。

於該方法中，可以利用該金屬雙環戊二烯進行預聚合。該預聚合較佳者係使用聚合所用烯烴（或其中之一）而進行。

烯烴聚合所用的觸媒可披載在擔體上。施加在擔體上可使，例如所製成的聚合物之粒子形態獲得控制。可以先用金屬雙環戊二烯化合物與擔體反應後，再與輔觸媒反應。也可以先將輔觸媒加到擔體上後再與金屬雙環戊二烯反應。此外也可以將金屬雙環戊二烯和輔觸媒的反應產物披載在擔體上。適當的擔體材料為例如氧化矽凝膠，氧化鋁，固體鋁氧烷或其他無機擔體材料例如氯化鎂。另一種適當的擔體材料為細粉形式的聚烯烴粉。經披載輔觸媒的製備可依例如 E P 5 6 7 9 5 2 之中所述者進行。

較佳者係將輔觸媒，例如鋁氧烷施加到擔體例如氧化矽凝膠，氧化鋁，固體鋁氧烷或其他無機擔體材料例如氯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (20)

化鎂或細分形式的聚烯烴粉之上，然後與金屬雙環戊二烯化合物反應。

若聚合係以懸浮聚合或溶液聚合方式進行時，可以使用齊格勒 (Ziegler) 低壓法習用的惰性溶劑。例如，該聚合係在脂族或環脂族烴中進行；可提及的例子有丙烷，丁烷，己烷，庚烷，異辛烷，環己烷，甲基環己烷。此外，也可以使用石油或氫化柴油餾份。再者，也可以使用甲苯。較佳者係在液體單體中進行聚合。

使用氫或增高聚合溫度也可以得到低分子量的聚合物，例如蠟，且可利用共單體含量來改變其硬度或熔點。聚合方法及共單體類別，及共單體含量之選擇可以用來製備具有彈性體性質的烯烴共聚物，例如乙烯／丙烯／1，4-己二烯參聚物。

下面的實施例係用以闡述本發明。

1) 2，2-二茛基丙烷

將 100.0 克 (0.86 毫耳) 的茛溶解在 400 毫升甲苯中，然後加入 86.2 克 (2.2 莫耳) 氫氧化鈉和 19.6 克 (86 毫莫耳) 氯化三乙基苺基銨在 86.2 毫升水中的溶液 (50 % 濃度 NaOH 溶液)。於 30 分鐘期間逐滴加入 25.0 克 (0.43 莫耳) 的丙酮。於 5 小時的反應時間之後，分出水相，每次用 100 毫升乙醚萃取兩次並將合併有機相以 MgSO₄ 脫水。減壓脫除溶劑並將粗產物用甲苯／己烷再結晶予以純化。如此得到 99.6 克的 2，2-二茛基丙烷，產率

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (21)

85%，為黃色粉末形式。

$^1\text{H}-\text{NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) : 7.4 - 6.9 (m, 8H, 芳族, H) 6.42 (s, 2H, 烯烴, H), 3.35 (s, 4H, CH_2), 1.70 (s, 6H, CH_3)。

質譜：272 M^+ ，正確的解體型式。

2) 1, 1-二茛基乙烷

將100.0克(0.86莫耳)的茛溶解在400毫升的甲苯中，然後加入86.2克(2.2莫耳)氫氧化鈉和19.6克(86毫莫耳)的氯化三乙基矽基鉍在86.2毫升水中的溶液(50%濃度的NaOH溶液)。於30分鐘期間逐滴加入18.9克(0.43毫耳)的乙醛。於5小時反應時間後，分出水相，每次用100毫升的乙醚萃取二次並將合併有機相似 MgSO_4 脫水。減壓脫除溶劑並用甲苯/己烷將粗產物再結晶純化。如此得到91.5克的1, 1-二茛基乙烷，產率為82%，為黃色粉末形式。

$^1\text{H}-\text{NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) : 7.3 - 6.9 (m, 8H, 芳族, H) 6.47 (s, 2H, 烯烴, H), 3.41 (s, 4H, CH_2), 3.10 (s, 1H, CH), 1.65 (s, 3H, CH_3)。

質譜：259 M^+ ，正確的解體型式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(22)

3) 二氯化亞異丙基二-(1-茚基)鋅

將10克(37毫莫耳)2,2-二茚基丙烷/30毫乙醚溶液在室溫氬氣保護下與29.6毫升(74毫莫耳)2.5M丁基鋰/己烷溶液混合並攪拌隔夜。於添加20毫升己烷之後,過濾灰棕色懸浮液並用20毫升戊烷洗殘渣。將該二鋰鹽置於油泵真空中乾燥後,於-78℃下加到8.6克(37毫莫耳) $ZrCl_4$ /二氯甲烷懸浮液中。於一小時期間將該混合物回溫至室溫並在此溫度再攪拌30分鐘。於脫除溶劑之後,用50毫升甲苯萃取橘棕色殘渣。脫除溶劑得到8.8克(55%)的橘色粉末。外消旋對內消旋形式的比例經測定為2:1。用甲苯再結晶得到4.1克(26%)的純外消旋形式。

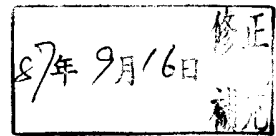
^1H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 7.8-6.9 (m, 8H, 芳族, H) 6.72 (s, 2H, Cp-H), 6.17 (m, 2H, Cp-H), 2.15 (s, 6H, CH_3)。

質譜: 432 M^+ , 正確的解體型式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

399035



四、中文發明摘要(發明之名稱： 碳架橋雙環戊二烯化合物之製備方法)

本發明係有關製備碳架橋雙環戊二烯化合物之方法，其包括用一或兩種環戊二烯化合物 LH 與羰基化合物在至少一種鹼和至少一種相轉移觸媒的存在中反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

Process for preparing a carbon-bridged biscyclopentadiene compound

The present invention relates to a process for preparing a carbon-bridged biscyclopentadiene compound by reacting one or two cyclopentadiene compounds LH with a carbonyl compound in the presence of at least one base and at least one phase transfer catalyst.

訂

線

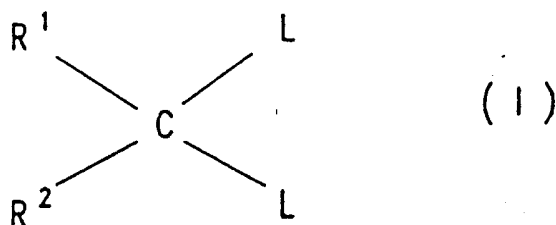
六、申請專利範圍

附件 1a：第 85107948 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 1 月 修正

1. 一種用於製備如下式 I 碳架橋雙環戊二烯化合物的方法，



式中 L 為彼此獨立地相同或相異之經取代或未經取代之苄基，且 R¹ 與 R² 為相同或相異而各為氫原子或 C₁ - C₄ 烷基，

此方法包括令一或兩種苄化合物 L H（其中 L 係如以上所定義者）與酮或醛在有至少一種鹼（其為元素週期表 I a 族之氫氧化物）和至少一種選自第四銨鹽之相轉移觸媒的情況下反應，此反應係於 0 °C 至 100 °C 之間的溫度下進行。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其係在含有有機溶劑與水的兩相系統中進行的。

3. 一種製備碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物之方法，其包括下述步驟：

a) 以申請專利範圍第 1 或 2 項方法製備碳架橋雙環戊二

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

烯化合物，及

b) 將步驟 a) 中所得碳架橋雙環戊二烯化合物與金屬化合物 M^1X_p (其中 M^1 為元素週期表第 IV b 族的元素，X 為鹵素且 p 為 4) 在步驟 a) 所得碳架橋雙環戊二烯化合物可被錯合而得碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物之條件下反應。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述方法，係作為碳架橋雙環戊二烯金屬化合物製備方法之附屬步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

公 399035

399035

附件三:第 85107948 號專利申請案中文說明書修正頁

民國 87 年 6 月 6 日

87年6月18日 修正

申請日期	85 年 7 月 1 日
案 號	85107948
類 別	Co7C 1/00, Co7F 19/0

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	碳架橋雙環戊二烯化合物之製備方法
	英 文	Process for preparing a carbon-bridged biscyclopentadiene compound
二、發明 人	姓 名	(1) 法蘭克·古伯 Kuber, Frank (2) 麥可·理德 Riedel, Michael
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國
	住、居所	(1) 德國歐伯塞爾布里必斯克街十號 Bleibiskopfstraße 10, D-61440 Oberursel, Germany (2) 德國法蘭克福吉森漢門史翠斯 95 號 Geisenheimerstraße 95, 60529 Frankfurt, Germany
	三、申請人	姓 名 (名稱) (1) 赫斯特化工廠 Hoechst Aktiengesellschaft 國 籍 (1) 德國 (1) 德國緬因河畔法蘭克福 D-65926 Frankfurt am Main, Federal Republic of Germany 住、居所 (事務所) 代 表 人 姓 名 (1) 漢斯·卓諾 Zauner, Hans 喬傑·路茲 Lutz, Jurgen

裝

訂

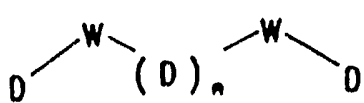
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

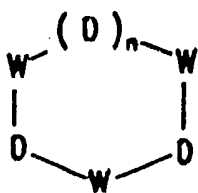
五、發明說明 (7)

丁磷，氯化四丁磷，溴化三丁基十六基磷，溴化乙基三辛基磷，氯化丁基三苯基磷，及溴化四苯基磷。

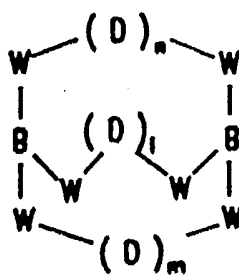
可用的其他相轉移觸媒為冠狀化合物，特別是具有式 II，III 和 IV 者，



(III)



(III')



(IV)

其中 D 為 S，O，NR⁵，PR⁵ 且 R⁵ 可相同或相異而各為氫原子，鹵素原子，C₁ - C₄₀-基例如 C₁ - C₂₀-烷基，C₁ - C₁₀-烷氧基，C₆ - C₂₀-芳基，C₂ - C₁₂-烯基，C₇ - C₄₀-芳烷基，C₇ - C₄₀-烷芳基或 C₈ - C₄₀-芳烯基，其各可載著 -NR⁶₃，

-SR⁶₂，-SiR⁶₃或 -DSiR⁶₃基，此處 R⁶ 可相同或相異且各為鹵素原子，C₁ - C₁₀-烷基或 C₆ - C₁₀-芳基，W 為相同或相異的部份體 [R⁷₂C]_n，此處 R⁷ 為相同或相異者且各為氫原子，鹵素原子，C₁ - C₄₀-基例如 C₁ - C₂₀-烷基，C₁ - C₁₀-烷氧基，C₆ - C₂₀-芳基，C₂ - C₁₂-烯基，C₇ - C₂₀-芳烷基，C₇ - C₄₀-烷芳基，或 C₈ - C₄₀-芳烯基，其各可載著 -NR⁸₃，-SR⁸₂，-SOR⁸₃或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8)

— O S i R⁸₃基，此處 R⁸ 為鹵素原子，C₁ — C₁₀— 烷基或 C₆ — C₁₀— 芳基，或兩個或更多個 R⁷ 基與連接彼等的原子一起形成一環系統，其較佳者含有 4 至 40，特別較佳者 5 至 15 個原子，特別是碳原子，

m，l 和 m 可相同或相異且各為 1 至 40，較佳者 1 至 5 的整數，且較佳者為相同者，

且 B 可相同或相異且為 N R⁹ 或 P R⁹，此處 R⁹ 為氫原子，鹵素原子或 C₁ — C₄₀— 基例如 C₁ — C₂₀— 烷基，C₁ — C₁₀— 烷氧基，C₆ — C₂₀— 芳基，C₂ — C₁₂— 烯基，C₇ — C₄₀— 芳烷基，C₇ — C₄₀— 烷芳基，或 C₈ — C₄₀— 芳烯基，其可載著 — N R¹⁰₃，— S R¹⁰₂，— S i R¹⁰₃，或 — O — S i R¹⁰₃ 基，此處 R¹⁰ 為鹵素原子，C₁ — C₁₀— 烷基或 C₆ — C₁₀— 芳基。

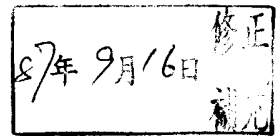
冠狀化合物的例子為：

12-冠-4，15-冠-5，苯並-15-冠-5，
18-冠-6，癸基-18-冠-6，二苯並-18-冠-6，二環己基-18-冠-8，二苯並-24-冠-8，
(+)-18-冠-6-四羧酸，N-苯基氮雜-15-冠-5，[®] Kryptofix 21，[®] Kryptofix 22，
[®] Kryptofix 22 DD，[®] Kryptofix 23，三-[2-(—甲氧基乙氧基)—乙基]胺，[®] Kryptofix 5，
[®] Kryptofix 111，[®] Kryptofix 211，[®] Kryptofix 221，
[®] Kryptofix 221D，[®] Kryptofix 222，[®] Kryptofix 222B (50% 甲苯中溶液)，[®] Kryptofix 222BB，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

399035



四、中文發明摘要(發明之名稱： 碳架橋雙環戊二烯化合物之製備方法)

本發明係有關製備碳架橋雙環戊二烯化合物之方法，其包括用一或兩種環戊二烯化合物 LH 與羰基化合物在至少一種鹼和至少一種相轉移觸媒的存在中反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

Process for preparing a carbon-bridged biscyclopentadiene compound

The present invention relates to a process for preparing a carbon-bridged biscyclopentadiene compound by reacting one or two cyclopentadiene compounds LH with a carbonyl compound in the presence of at least one base and at least one phase transfer catalyst.

訂

線

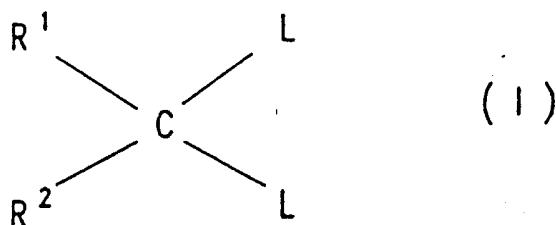
六、申請專利範圍

附件 1a：第 85107948 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 1 月 修正

1. 一種用於製備如下式 I 碳架橋雙環戊二烯化合物的方法，



式中 L 為彼此獨立地相同或相異之經取代或未經取代之苄基，且 R¹ 與 R² 為相同或相異而各為氫原子或 C₁ - C₄ 烷基，

此方法包括令一或兩種苄化合物 L H（其中 L 係如以上所定義者）與酮或醛在有至少一種鹼（其為元素週期表 I a 族之氫氧化物）和至少一種選自第四銨鹽之相轉移觸媒的情況下反應，此反應係於 0 °C 至 100 °C 之間的溫度下進行。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其係在含有有機溶劑與水的兩相系統中進行的。

3. 一種製備碳架橋雙環戊二烯基金屬化合物之方法，其包括下述步驟：

a) 以申請專利範圍第 1 或 2 項方法製備碳架橋雙環戊二

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線