

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權美國 2001年02月26日 60/271,525 ☒有☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

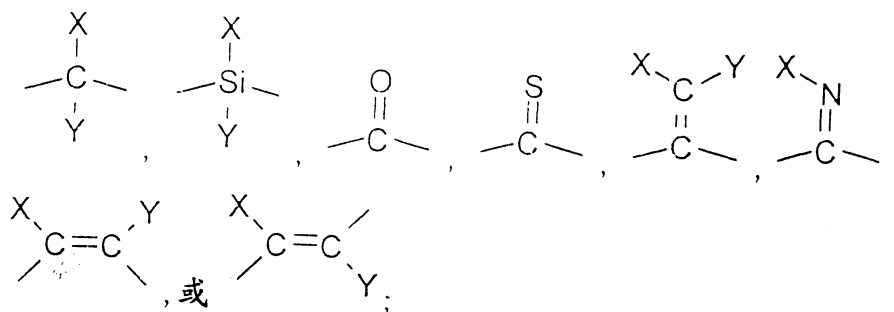
訂

線

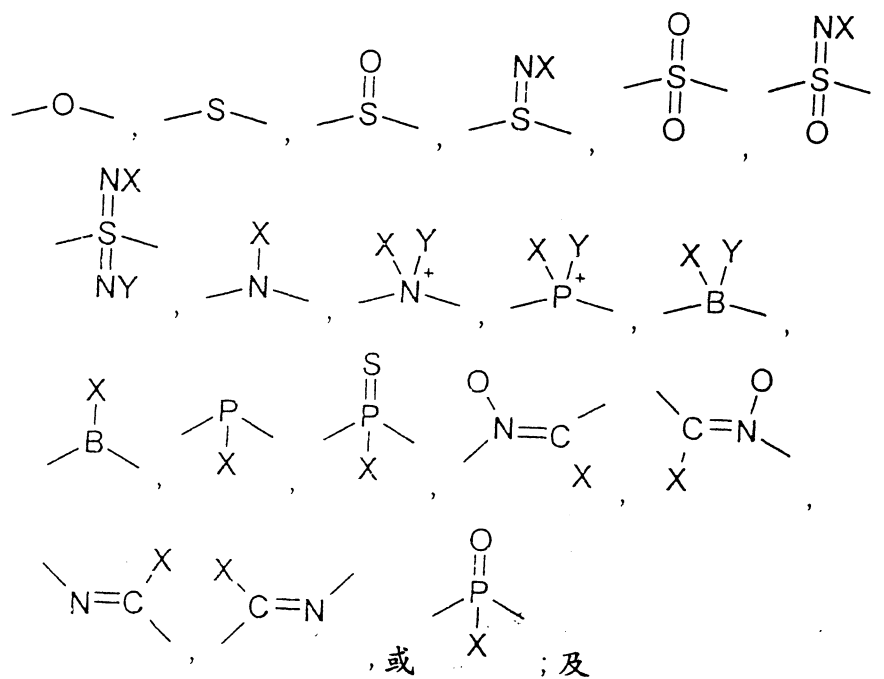
五、發明說明 (3)

ii) 各L獨立選自D、E或J之基，其中：

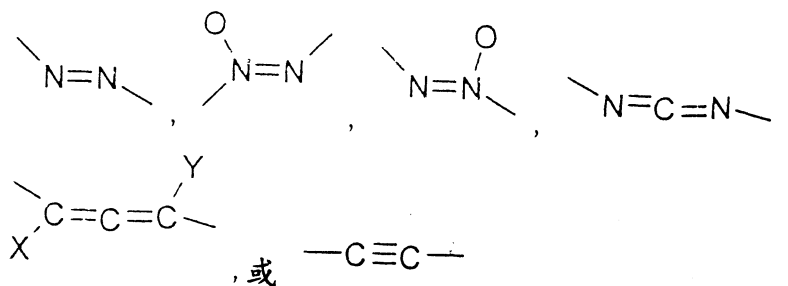
D為下式：



E為下式：



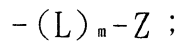
J為下式：



五、發明說明(4)

其中：

A) 各X及Y獨立選自下式：



及

B) m為0至8之整數；及

C) 不超過兩個E基彼此相鄰且J基彼此不相鄰；

iii) 各Z獨立選自下列：

A) 氫、鹵素、氰基、硝基、亞硝基、疊氮基、氯酸鹽、溴酸鹽、碘酸鹽、異氰酸根、異氰根、異硫代氰酸根、五氟硫基，或

B) G基，其中G為未取代或經取代；不飽和、部份飽和或飽和單環、雙環、三環或稠合；碳環或雜環系統，其中：

1) 當該環系統含有3或4員雜環時，該雜環含有1個雜原子；

2) 當該環系統含有5或更多員雜環或多環雜環時，該雜環或多環雜環含有1至4個雜原子；

3) 各雜原子獨立選自N、O及S；

4) 取代基數為0至5且各取代基獨立選自X；

2) 各化合物中非氫原子總數為50或以下；及

其對映異構物、立體異構物、鹽及其混合物；及

b) 包裝材料。

就本發明目的而言，各種L基之結構代表例中各開放鍵代表鍵可鍵結至另一L基、Z基或環丙烯基團。例如，結構代表 —O— 意指氧原子鍵結至兩個其他原子；其並不表示

五、發明說明(6)

基、二烷基氨基、鹵基烷氧基烯基、鹵基烷氧基烷基、鹵基
 烷氧基炔基、鹵基烯基、鹵基烷基、鹵基炔基、羥基烯基
 、羥基烷基、羥基炔基、三烷基矽烷基烯基、三烷基矽烷
 基烷基、三烷基矽烷基炔基、二烷基膦鹽基、二烷基膦鹽
 基、二烷硫基膦鹽基、二烷基胺基烷基、二烷基磺鹽基烷基
 、烷基硫基烯基、烷基硫基烷基、烷基硫基炔基、二烷基
 基磺鹽基、鹵基烷基硫基烯基、鹵基烷基硫基烷基、鹵基
 烷基硫基炔基、烷氧基羰氧基；環烯基、環烷基、環炔基
 、乙鹽基胺基環烯基、乙鹽基胺基環烷基、乙鹽基胺基環
 炔基、環烯氧基、環烷氧基、環炔氧基、烷氧基烷氧基環
 烷基、烷氧基環烯基、烷氧基環烷基、烷氧基環炔基、烷
 氧基羰基環烯基、烷氧基羰基環烷基、烷氧基羰基環炔基
 、環烷基羰基、烷基羰氧基環烷基、羧基環烯基、羧基環
 烷基、羧基環炔基、二環烷基氨基、鹵基環烷氧基環烯基、
 鹵基環烷氧基環烷基、鹵基環烷氧基環炔基、鹵基環烯基
 、鹵基環烷基、鹵基環炔基、羥基環烯基、羥基環烷基、
 羥基環炔基、三烷基矽烷基環烯基、三烷基矽烷基環烷基
 、三烷基矽烷基炔基、二烷基胺基環烷基、烷基磺鹽基環烷
 基、環烷基羰氧基烷基、環烷基磺鹽基烷基、烷基硫基環
 烯基、烷基硫基環烷基、烷基硫基環炔基、二環烷基胺基
 磺鹽基、鹵基烷基硫基環烯基、鹵基烷基硫基環烷基、鹵
 基烷基硫基環炔基；芳基、烯基芳基、烷基芳基、炔基芳
 基、乙鹽基胺基芳基、芳氧基、烷氧基烷氧基芳基、烷氧
 基芳基、烷氧基羰基芳基、芳基羰基、烷基羰氧基芳基、

五、發明說明 (7)

羧基芳基、二芳基胺基、鹵基烷氧基芳基、鹵芳基、羥基芳基、三烷基矽烷基芳基、二烷基胺基芳基、二烷基磺醯基芳基、芳基磺醯基烷基、烷基硫基芳基、芳基硫基烷基、二芳基胺基磺醯基、鹵烷基硫基芳基；雜芳基、烯基雜芳基、烷基雜芳基、炔基雜芳基、乙醯基胺基雜芳基、雜芳氧基、烷氧基烷氧基雜芳基、烷氧基雜芳基、烷氧基羰基雜芳基、雜芳基羰基、烷羰基氧基雜芳基、羧基雜芳基、二雜芳基胺基、鹵烷氧基雜芳基、鹵雜芳基、羥基雜芳基、三烷基矽烷基雜芳基、二烷基胺基雜芳基、烷基磺醯基雜芳基、雜芳基磺醯基烷基、烷基硫基雜芳基、雜芳基硫基烷基、二雜芳基胺基磺醯基、鹵基烷基硫基雜芳基；雜環基、烯基雜環基、烷基雜環基、炔基雜環基、乙醯基胺基雜環基、雜環氧基、烷氧基烷氧基雜環基、烷氧基雜環基、烷氧基羰基雜環基、雜環基羰基、烷羰基氧基雜環基、羧基雜環基、二雜環基胺基、鹵烷氧基雜環基、鹵基雜環基、羥基雜環基、三烷基矽烷基雜環基、二烷基胺基雜環基、烷基磺醯基雜環基、烷基硫基雜環基、雜環基硫基烷基、二雜環基胺基磺醯基、鹵基烷基硫基雜環基；氫、氟、氯、溴、碘、氰基、硝基、亞硝基、疊氮基、氯酸鹽、溴酸鹽、碘酸鹽、異氰酸根、異氰根、硫代異氰酸根、五氟硫基；乙醯氧基、碳乙氧基、氰酸根、硝酸根、亞硝酸根、過氯酸根、烯丙基；丁基氫硫基、二乙基膦醯基、二甲基苯基矽烷基、異喹啉基、氫硫基、萘基、苯氧基、苯基、吡啶基、吡啶基、喹啉基、三乙基矽烷基、三甲

五、發明說明 (8)

基矽烷基；及其經取代類似基。

一般G基包含例如：飽和或不飽和之環烷基、雙環、三環、多環、飽和或不飽和雜環、未取代或經取代苯基、萘基、或雜環系統如環丙基、環丁基、環戊-3-烯-1-基、3-甲氧基己-1-基、苯基、4-氯苯基、4-氟苯基、4-溴苯基、3-硝基苯基、2-甲氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、2-甲基-3-甲氧基苯基、2,4-二溴苯基、3,5-二氟苯基、3,5-二甲基苯基、2,4,6-三氯苯基、4-甲氧基苯基、萘基、2-氯萘基、2,4-二甲氧基苯基、4-(三氟甲基)苯基、2-碘-4-甲基苯基、吡啶-2-基、吡啶-3-基、吡啶-4-基、吡嗪基、嘧啶-2-基、嘧啶-4-基、嘧啶-5-基、噻吩基、三唑-1-基、咪唑-1-基、噻吩-2-基、噻吩-3-基、呋喃-2-基、呋喃-3-基、吡咯基、呋唑基、異呋唑基、噻唑基、異噻唑基、呋二唑基、噻二唑基、喹啉基、異喹啉基、四氫呋喃基、吡咯啶基、哌啶基、四氫吡喃基、嗎啉基、哌嗪基、二氧雜環己基、二氧雜環戊基、吡啶基及5-甲基-6-色滿基、金剛烷基、原冰片基、及其經取代類似基如：3-丁基吡啶-2-基、4-溴吡啶-2-基、5-碳乙氧基吡啶-2-基、6-甲氧基乙氧基吡啶-2-基。

“包裝材料”一詞用於包含其中含有果實、蔬菜或裝飾植物之包裝所有成分，例如包裝膜；容器如紙板、塑膠或木盒或紙袋；或在植物或容器上之蠟或膜包衣。經包封之環丙烯可混合於或層壓於不同熱塑性包裝塑膠如聚乙烯、乙烯基乙酸乙酯、聚乙烯醇或硬塑膠如聚苯乙烯、聚碳酸

五、發明說明 (9)

酯及聚甲基丙烯酸甲酯之間。此外，環丙烯(未包封或經包封)可併入各種蠟塗覆之紙張及紙板中或其可併入包裝材料之黏著成分或併入包裝標籤中。

欲併入包裝材料之環丙烯量將隨特定環丙烯、所用包裝材料種類及量、包裝材料之組成、欲封入之植物材料量及欲包封體積而變化。通常，為了於包封體積中獲得自約1每兆份(“ppb”)至1000每百萬份(“ppm”)之環丙烯濃度，於包裝材料中環丙烯濃度需為每平方公尺包裝材料表面積自0.0001至100毫克(“mg”)。較好，環丙烯濃度每平方公尺自0.001至10毫克。更好每平方公尺自0.01至1毫克。此分別相當於約10 ppb-100 ppm及100 ppb至10 ppm環丙烯釋入各平方公尺包裝材料所包裝之體積中。

“包封”意指環繞、封閉或侷限該植物。通常名詞中，其意指將植物與包裝材料緊密接觸因此可運送或儲存植物。

由於環丙烯已知可藉擴散或藉水置換而自包裝材料釋出，特別是環丙烯係包封於分子包封劑時，因此本發明亦包含其中本發明組合物係包封於環丙烯氣體或水或兩者無法滲透之溶氣中之物件。此物件製造包含例如其中環丙烯併入標籤材料本身或標籤黏著劑中之標籤。

環丙烯可直接併入許多種包裝材料中或可先包封於分子包封劑中接著併入包裝材料中。較佳之包封劑包含環糊精、冠狀醚、聚氧烯、聚矽氧烷、及沸石。更佳之包封劑包含 α -環糊精、 β -環糊精及 γ -環糊精。最佳之包封劑，尤其當環丙烯為1-甲基環丙烯時，為 α -環糊精。最佳之包

五、發明說明 (10)

封劑將隨R取代基大小而異。然而，熟知本技藝者將可了解任何環糊精或環糊精、環糊精聚合物以及改質環糊精之混合物亦可用於本發明。環糊精可購自Wacker Biochem公司(Adrian, MI)或Cerestar美國公司(Hammond, IN)以及其他供應商。

“植物”一詞以一般名詞使用且包含木幹植物如樹木及灌木。欲如本文所述般包裝之植物包含所有植物及其任何部位，如收割之農作物、盆栽植物、切下之花朵(莖及花朵)、其他裝飾植物、種子、冬眠幼苗及收穫之果實及蔬菜。

本發明可用於修飾各種不同乙烯反應。乙烯反應可藉外來或內含來源之乙烯而起始。乙烯反應包含例如花朵、果實及蔬菜快速成熟及/或老化、葉子、果實及花朵斷落、裝飾物如盆栽植物、切下花朵、灌木、種子及冬眠幼苗脫落。可藉本發明抑制之其他乙烯反應或乙烯型反應包含例如茁長素活性、抑制最終生長、控制尖端優性、增加分支、增加嫩芽、改變植物生化組成(如相對於莖面積增加葉面積)、開花及種子發展發育不全或受抑制、刺激種子萌芽及破壞冬眠、及激素或偏上性效果。

本發明具體例之方法抑制蔬菜成熟及/或老化。本文所用之“蔬菜成熟”包含自生長之蔬菜植物摘取後之蔬菜成熟。可藉本發明組合物處理而抑制成熟及/或老化之蔬菜包含葉綠植物如萵苣(如 *Lactuca sativa*)、菠菜(*Spinaca oleracea*)及甘藍(*Brassica oleracea*)、各種根類植物如馬鈴薯(*Solanum tuberosum*)及胡蘿蔔(*Daucus*)、球莖如洋

五、發明說明(11)

蔥(*Allium*屬)、草藥如羅勒(*Ocimum basilicum*)、唇科植物(*Origanum vulgare*)、蒔蘿(*Anethum graveolens*)以及大豆(*Glycine max*)、青豆(*Phaseolus limensis*)、豌豆(*Lathyrus*屬)、玉米(*Zea mays*)、硬花甘藍(*Brassica oleracea italica*)、花椰菜(*Brassica oleracea botrytis*)及蘆筍(*Asparagus officinalis*)。

本發明具體例之方法可抑制果實成熟。本文所用之“果實成熟”包含自生長果實之植物摘取後之果實成熟。可藉本發明組合物處理而抑制成熟之果實包含蕃茄(*Lycopersicon esculentum*)、蘋果(*Malus domestica*)、香蕉(*Musa sapientum*)、梨子(*Pyrus comrnunis*)、木瓜(*Carica papaya*)、芒果(*Mangifera iudica*)、桃子(*Prunus persica*)、杏(*Prunus armeniaca*)、油桃(*Prunus persica nectarina*)、橘子(*Citrus*屬)、檸檬(*Citrus limonia*)、萊姆(*Citrus aurantifolia*)、葡萄(*Citrus paradisi*)、墨西哥橘(*Citrus nobilis deliciosa*)、奇異果(*Actinidia chinensis*)、香瓜如甜瓜(*C. cantalupensis*)及網紋甜瓜(*C. melo*)、鳳梨(*Aranas comosus*)、柿子(*Diospyros*屬)、各種小果實包含草莓類如草莓(*Fragaria*)、藍莓(*Vaccinium*屬)及覆盆子(如 *Rubus ursinus*)、青豆(*Phaseolus vulgaris*)、葫蘆屬類如黃瓜(*C. sativus*)及鱧梨(*Persea americana*)。

可藉本發明組合物處理而抑制老化及/或延長花朵壽命及外觀(如延長凋謝)之裝飾性質物包含盆栽裝飾植物及切

五、發明說明(12)

下之花朵。可藉本發明組合物處理之盆栽植物及切下之花朵包含杜鵑花(Rhododendron屬)、水仙花(Macrophylla hydrangea)、芙蓉(Hibiscus rosasanensis)、金魚藻(Antirrhinum屬)、猩猩木(Euphorbia pulcherima)、仙人掌(如 Cactaceae schlumbergera truncata)、秋海棠(Begonia屬)、玫瑰(Rosa屬)、鬱金香(Tulipa屬)、喇叭水仙(Narcissus屬)、牽牛花(Petunia hybrida)、康乃馨(Dianthus caryophyllus)、百合(如 Liliun屬)、劍蘭(Gladiolus屬)、alstroemeria(Alstoemeria brasiliensis)、秋牡丹(如 Anemone blanda)、耬斗菜(Aquilegia屬)、八角金盤(如 Aralia chinensis)、紫苑(如 Aster carolinianus)、九重葛(Bougainvillea屬)、山茶(Camellia屬)、風鈴草(Campanula屬)、雞冠花(celosia屬)、美洲花(Chamaecyparis屬)、菊(Chrysanthemum屬)、鐵線蓮(Clematis屬)、櫻草(Cyclamen屬)、鳶尾草(如 Freesia refracta)及蘭科屬之蘭。

可藉本發明方法處理而抑制葉、花朵及果實斷落之植物包含棉(Gossypium屬)、蘋果、梨子、櫻桃(Prunus avium)、大胡桃(Carva illinoensis)、葡萄(Vitis vinifera)、橄欖(如 Vitis vinifera及 Olea europaea)、咖啡(Coffea arabica)、菜豆(Phaseolus vulgaris)及垂葉榕(ficus benjamina)以及冬眠幼苗如各種果樹包含蘋果、裝飾性植物、灌木及樹苗。此外，可依據本發明處理而抑制葉斷落之灌木包含水蠟樹(Ligustrum屬)、石楠(Photinia屬)、冬

五、發明說明 (13)

青(Ilex屬)、水龍骨科族之羊齒、史奇弗雷拉(Schefflera屬)、亞格尼馬(Aglaonema屬)、車輪棠(Cotoneaster屬)、伏牛花(Berberis屬)、楊梅(Myrica屬)、白楊(Abelia屬)、洋槐(Acacia屬)及鳳梨科族之鳳梨。

本文所用之所有百分比為重量百分比及所有份數為重量份，除非另有說明，且為包含且可組合。所有比例為重量計且所有比例範圍均包含且可組合。所有莫耳範圍均包含且可組合。

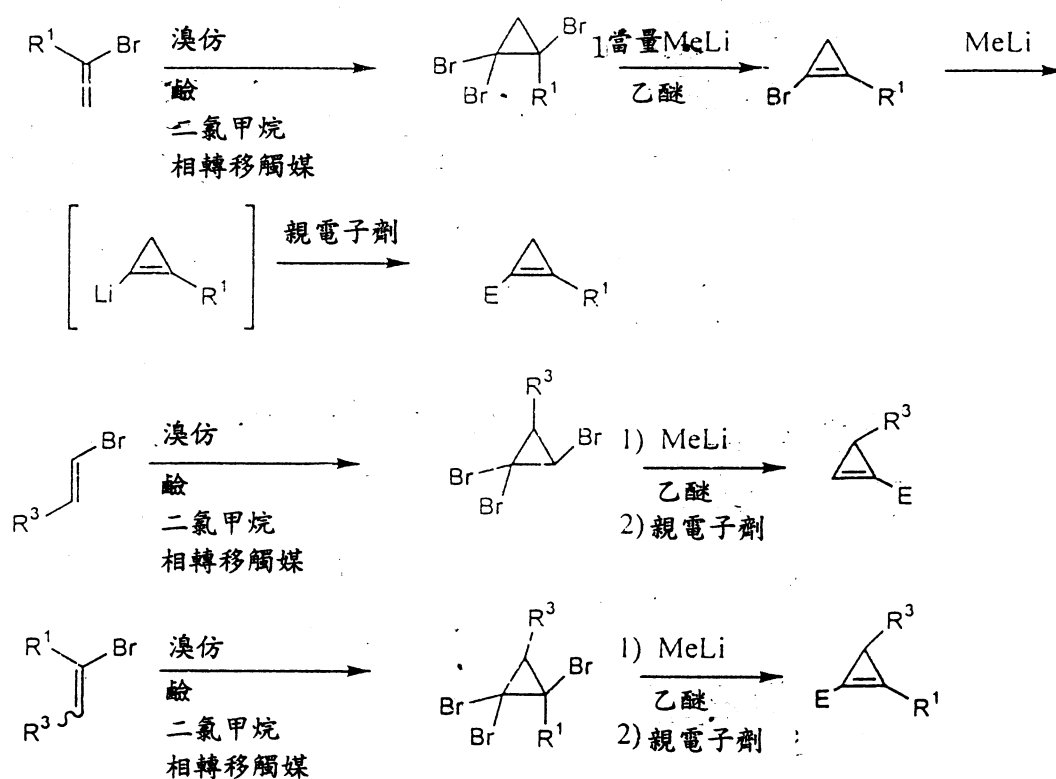
可應用於本發明之許多環丙烯為使用USP 5,518,988及6,017,849所揭示之製程製備之已知物質。本發明之環丙烯/分子包封劑錯合物係藉環丙烯與分子包封劑溶液或漿液接觸接著分離該錯合物，再使用USP 6,017,849所揭示之一般製程製備。在1-甲基環丙烯之例中，氣體通入 α -環糊精之水溶液中，錯合物先自其沉澱接著過濾分離。

本發明化合物可藉數種方法製備。一般參考文獻參見Closs, G. L. 高等脂環系化學, 1966, 1, 53-127及Al Dulayymi, A. R.; Al Dulayymi, J. R.; Baird, M. S.; 及Koza, G. 之蘇俄有機化學期刊, 1997, 33, 798-816。

溴-烯烴與二氯碳烯反應獲得三溴環丙烷，其可以甲基鋰或如所示之其他有基鋰化合物轉化成環丙烯(參見Baird, M. S.; Hussain, H. H.; Nethercott, W. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1986, 1845-1854及Baird, M. S.; Fitton, H. L.; Clegg, W. McCamley, A. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1993, 321-326)。若使用1當量甲基鋰

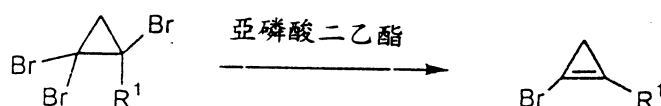
五、發明說明 (14)

或其他烷基鋰，則獲得單溴化環丙烯。以2或更多當量之烷基鋰，則形成鋰化環丙烯。此可藉水終止反應獲得所示之環丙烯 ($E=H$)。或者，環丙烯基鋰可與親電子劑反應獲得衍生化之環丙烯。各親電子劑實例包含烷化劑、三取代之氯矽烷、硼酸酯、二烷基或二芳基二硫醚、酮類、醛類、酯類、醯胺類及腈類。



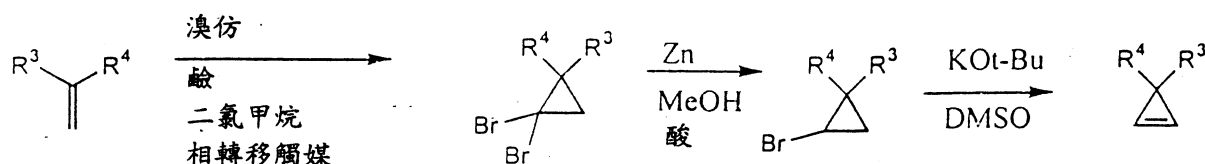
溴-烯烴可標準方法製備。氯-烯烴可用以替代溴-烯烴。

三溴化環丙烷亦可以還原劑如亞磷酸二乙酯轉化成單溴化環丙烷。可使用其他還原劑。

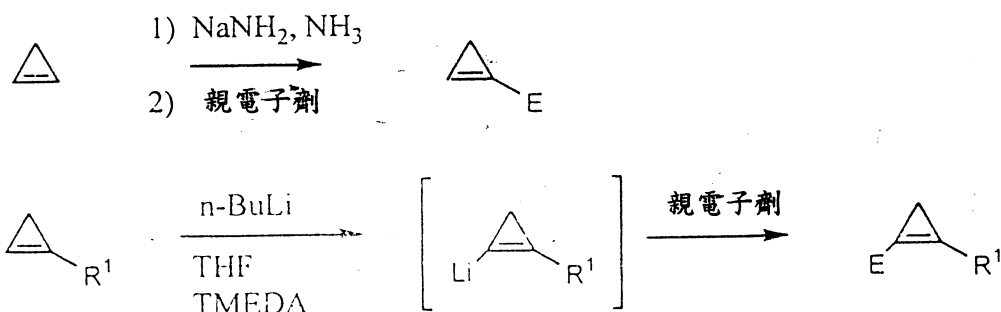


五、發明說明 (15)

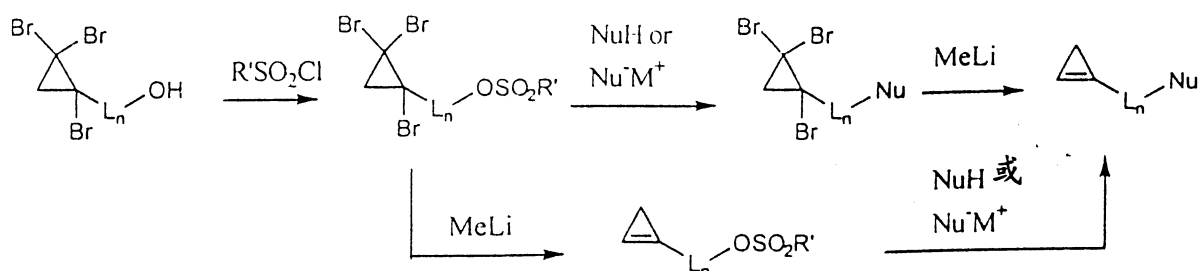
1, 1-二取代烯烴亦可與二溴碳烯反應獲得二溴化中間物。此可藉鋅還原成單溴化環丙烷。以鹼使溴化物消去獲得環丙烯(參考Binger, P. 合成, 1974, 190)。



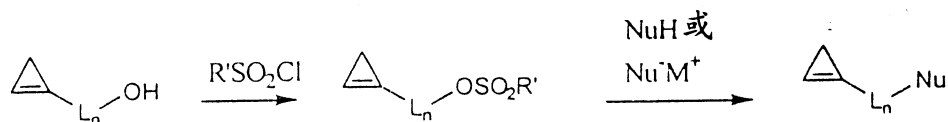
環丙烯可以強鹼如醯胺鈉於液態氨中脫質子化及與烷基鹵或其他親電子劑反應，獲得經取代之環丙烯(參考：Schipperijn, A. J.; Smael, P.; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1973, 92, 1159)。經取代環丙烯可以烷基鋰試劑脫質子化及與親電子劑反應。



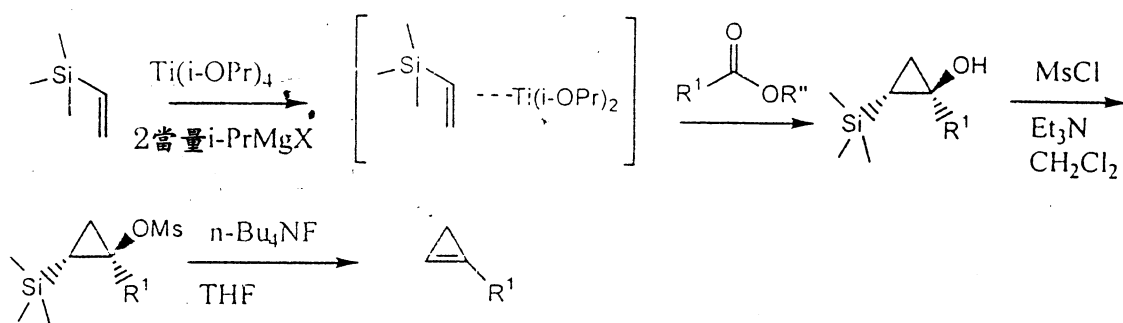
含醇之三溴環丙烷或環丙烯可轉化成良好離去基如磺酸酯衍生物。該離去基可經親核劑置換獲得其他經取代之環丙烯。



五、發明說明 (16)

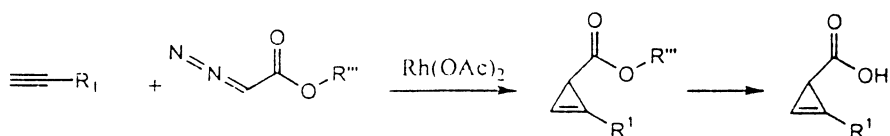


自乙烯基三烷基矽烷所得之1-三烷基矽烷基-2-羥基環丙烷可作為環丙烯之前驅物(Mizojiri, R.; Urabe, H.; Sato, F. 有機化學期刊, 2000, 65, 6217)。



1-三烷基矽烷基-2-鹵環丙烯亦可經歷氟化物催化消去反應獲得環丙烯(Billups, W. E.; Lee, G-A; Arney, B. E.; Whitmire, K. H. 美國化學協會期刊, 1991, 113, 7980及 Banwell, M. G.; Corbett, M.; Gulbis, J.; Mackay, M. F.; Reum, M. E. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1993, 945)。

疊氮基化合物加至乙炔為另一種可用以合成環丙烯之方法(Mueller, P.; Cranisher, C; Helv. Chim. Acta 1993, 76, 521)。

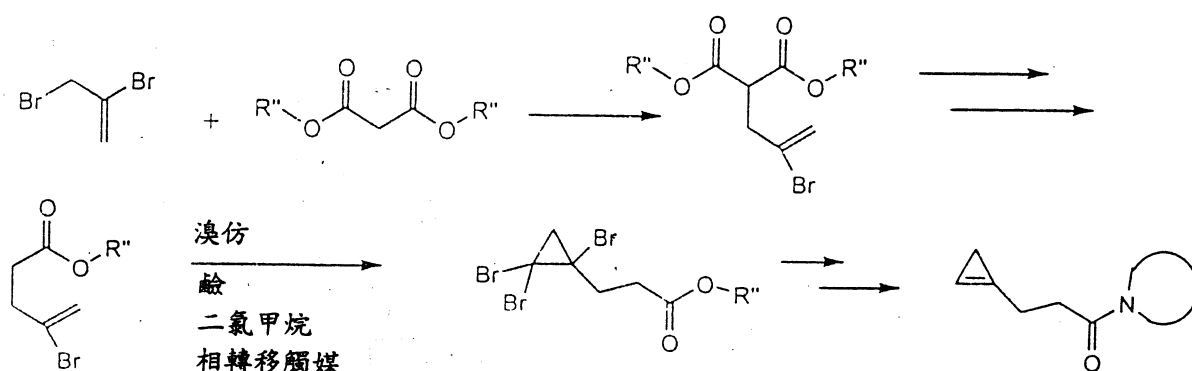


五、發明說明(17)

此酯可水解成羧酸。

類似地，二鹵基碳烯可添加至乙炔獲得1-烷基-3,3-二鹵基環丙烯(Bessard, Y.; Schlosser, M.; 四面體, 1991, 47, 7323)。

本發明化合物亦可自所示之丙二酸酯衍生物製備。



製造環丙烯之其他方法可見於下列參考文獻：Duerr, H., Angew. Chem. 1967, 24, 1104; Closs等人之美國化學期刊, 1963, 85, 3796; Baird, M. S.; Dale, C. M.; Al Dulayymi, J. R. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1993, 1373-1374; Koster, R. 等人, Liebigs Annalen Chem. 1973, 1219-1235; Closs, G. L.; Closs, L. E. 美國化學協會期刊, 1961, 83, 1003-1004; Stoll, A. T.; Negishi, E., 四面體通訊, 1985, 26, 5671-5674。

實例：

通則：所有環丙烯儲存在 -80°C 。所有反應在氮氣中進行。環丙烯之快速層析在氮氣中進行。所有標的化合物純度為80%或以上，除非另有說明。1-取代之環丙烯未經加熱

五、發明說明 (18)

且須小心以減少該等化合物在室溫之時間。

實例 1：1-氯-4-環丙-1-烯基甲基苯(化合物 1)之製備

a. 1-(2-溴烯丙基)-4-氯苯

8 毫升 (0.0622 莫耳) 2, 3-二溴丙烯之 50 毫升乙醚溶液藉由使用火石閥置於在氮氣中。於冰水浴中冷卻之同時，經由添加漏斗緩慢添加 62 毫升 (0.062 莫耳) 之 1 M 溴化 4-氯苯基鎂之乙醚溶液。攪拌 2 小時同時溫至室溫後，反應於冰浴中再度冷卻接著經由針筒添加 50 毫升 1 N 氫氯酸。所得混合物移至分離漏斗中及分離相。有機層以 $MgSO_4$ 脫水及過濾。濾液真空移除溶劑。殘留物以冷卻戊烷分散獲得油狀 12.0 克 1-(2-溴烯丙基)-4-氯苯，其未經進一步純化即使用。

b. 2-(4-氯苯基甲基)-1, 1, 2-三溴環丙烷

於 11.4 克 (0.0494 莫耳) 1-(2-溴烯丙基)-4-氯苯之 20 毫升溴仿溶液中添加 0.686 克 (0.00213 莫耳) 溴化四丁基銨。加熱至 $58.5^{\circ}C$ 1 小時後，添加 10.7 毫升 (0.0494 莫耳) 之 50% 氫氧化鈉水溶液。此於 2 天內重複 7 次。冷卻至室溫後，添加己烷及水。混合物經定性凹槽濾紙重力過濾。所得混合物移至分離漏斗及分離相。有機層經 $MgSO_4$ 脫水及過濾。濾液真空移除溶劑。殘留物藉管柱層析以己烷純化獲得 2.3 克 2-(4-氯苯基甲基)-1, 1, 2-三溴環丙烷。

c. 1-(4-氯苯基甲基)環丙烯

1.20 克 (0.00298 莫耳) 之 2-(4-氯苯基甲基)-1, 1, 2-三溴環丙烷之 6 毫升乙醚溶液經由使用火石閥置於氮氣中。在冰水浴中冷卻下，藉針筒緩慢添加 6.38 毫升 (0.00893 莫耳)

五、發明說明(19)

之1.4 M甲基鋰之乙醚。15分鐘後，經由針筒添加2毫升水。所得混合物移至分離漏斗及分離相。有機相以 MgSO_4 脫水及過濾。濾液以浴溫 20°C 真空移除溶劑獲得0.430克1-(4-氯苯基甲基)環丙烯。

實例2：1-(2-噻吩基)甲基環丙烯(化合物2)之製備

製備2-溴噻吩之格林納試劑及藉製備化合物所用之相同反應順序轉化成1-(2-噻吩基)甲基環丙烯。

實例3：2-(3-環丙-1-烯基丙基)-[1,3]二氧雜環己烷(化合物3)之製備

製備2-(2-溴甲基)-1,3-二氧雜環己烷之格林納試劑及藉製備化合物1所用之相同反應順序轉化成2-(3-環丙-1-烯基丙基)-[1,3]二氧雜環己烷。

實例4：1-(6-(苯基二甲基矽烷基)甲基)環丙烯(化合物4)之製備

a. 2-溴-8-(苯基二甲基矽烷基)辛-1-烯

市售之五亞甲基雙(溴化鎂)(37毫升，0.5 M於THF，18.5毫莫耳)於冰浴中冷卻。添加3.16克(18.5毫莫耳)苯基二甲基氯矽烷之約7毫升THF溶液。反應混合物在 5°C 攪拌15分鐘接著在室溫攪拌35分鐘，接著再冷卻至 -5°C 。於反應混合物中添加2,3-二溴丙烯(3.7克，18.5毫莫耳)之約5毫升THF，其在 5°C 維持5分鐘，接著溫至室溫及攪拌隔夜。反應混合物以水終止反應。添加乙醚及小量1 N HCl。分離相，及有機相以水及食鹽水洗滌，以氯化鎂乾燥及蒸除。管柱層析獲得1.47克無色油之2-溴-8-(苯基二甲基矽烷基)辛-1-

五、發明說明 (20)

烯。

b. N, N'-二苄基-N, N, N', N'-四甲基伸乙二胺二溴化物及 N, N'-二苄基-N, N, N', N'-四乙基伸乙二胺二溴化物(相轉移觸媒)

於16.5克(142毫莫耳)之N, N, N', N'-四甲基伸乙二胺之60克乙腈攪拌溶液中添加50.1克(292毫莫耳)苄基溴。混合物自我加溫及攪拌2.5小時，該時觀察到重沉澱。漿液以乙醚稀釋，過濾，以乙醚洗滌及乾燥獲得61.8克所需之白色固體N, N'-二苄基-N, N, N', N'-四甲基伸乙二胺二溴化物，mp 230-232°C。

類似方法，使用N, N, N', N'-四乙基伸乙二胺獲得白色固體之N, N'-二苄基-N, N, N', N'-四乙基伸乙二胺二溴化物，mp 190-193°C，分解。

c. 2-(6-(苄基二甲基矽烷基)己基)-1, 1, 2-三溴環丙烷

1.4克(4.3毫莫耳)之2-溴-8-(苄基二甲基矽烷基)辛-1-烯、3.2克之45%氫氧化鉀水溶液(25.6毫莫耳)、0.2克N, N'-二苄基-N, N, N', N'-四乙基伸乙二胺二溴化物及7.5毫升甲基氯之混合物以1.1毫升溴仿(12.6毫莫耳)處理。充分攪拌之反應混合物在室溫維持隔夜。添加水及二氯甲烷，分離相。二氯甲烷相經硫酸鎂脫水及蒸除。蒸除期間添加少量庚烷以助於其餘溴仿蒸除。管柱層析獲得1.02克無色液體之2-(6-(苄基二甲基矽烷基)己基)-1, 1, 2-三溴環丙烷。

d. 1-(6-(苄基二甲基矽烷基)己基)環丙烯

五、發明說明 (21)

0.95克(1.9毫莫耳)之2-(6-(苯基二甲基矽烷基)己基)-1,1,2-三溴環丙烷之乙醚溶液冷卻至 -78°C 。添加過量甲基鋰(4.1毫升, 5.7毫莫耳)及反應混合物置入冰浴中30分鐘, 接著以水終止反應。分離相, 乙醚相以水及食鹽水洗滌, 以硫酸鎂脫水及蒸除獲得200毫克無色液體之1-(6-(苯基二甲基矽烷基)己基)環丙烯。

實例5: 1-(α, α -二甲基苄基)環丙烯(化合物5)之製備a. α, α -二甲基苄基氰化物

於配備有磁攪拌器、外加水浴、內部溫度計、冷凝管及添加漏斗之1000毫升3頸瓶中添加250克二甲基亞碲、59克(504毫莫耳)苄基氰化物及160克(1127毫莫耳)甲基碘。內溫升至 $+45^{\circ}\text{C}$ 接著以每秒0.7滴添加83克之50% NaOH水溶液。2小時後, 完成添加。稠漿液冷卻, 以1000毫升水及500毫升乙醚及500毫升己烷稀釋。分離有機相及濃縮。其含有單及二甲基化化合物。於此濃縮液中再添加上述之250克二甲基亞碲、60克甲基碘及37克50% NaOH水溶液歷時2小時。冷卻後, 以1000毫升水、500毫升乙醚及500毫升己烷稀釋獲得有機層, 其以500毫升水洗滌, 以無水硫酸鎂脫水及真空蒸發獲得69克 α, α -二甲基苄基氰化物。

b. α, α -二甲基苄基甲基酮

於配備磁攪拌器、回流冷凝管及隔膜之500毫升圓底瓶中在乾氮氣下添加30克(207毫莫耳) α, α -二甲基苄基氰化物及200毫升乙醚。經由套管於3分鐘添加甲基鋰(1.4 M, 160毫升, 224毫莫耳)之乙醚。添加期間反應放熱至溫和

五、發明說明(22)

回流。攪拌20分鐘後，反應藉緩慢添加以100毫升水稀釋之45毫升濃含水鹽酸而終止反應。攪拌1小時後，分離有機相，以無水硫酸鎂脫水，及真空蒸發獲得32克 α, α -二甲基苄基甲基酮。

c. 1-(α, α -二甲基苄基)-1-氯乙烯

於配備有磁攪拌器及回流冷凝管之250毫升圓底瓶中置入15克(98毫莫耳) POCl_3 、30克(145毫莫耳) PCl_5 及19.9克(123毫莫耳) α, α -二甲基苄基甲基酮。反應於油浴中加熱至外溫 110°C 。1小時後氣體停止逸出。反應冷卻及小心倒入冰及氫氧化銨水溶液中。以乙醚萃取獲得1-(α, α -二甲基苄基)-1-氯乙烯及1-(α, α -二甲基苄基)-1,1-二氯乙烷之混合物。真空蒸餾獲得純化之1-(α, α -二甲基苄基)-1-氯乙烯，bp(23托耳) $110-120^\circ\text{C}$ 。

d. 1-(α, α -二甲基苄基)-1-氯-2,2-二溴環丙烯

於配備磁攪拌器之100毫升圓底瓶中添加4.5克(25毫莫耳)1-(α, α -二甲基苄基)-1-氯乙烯、25克(100毫莫耳)溴仿、27克二氯甲烷、0.37克N,N'-二苄基-N,N,N',N'-四甲基伸乙二銨二溴化物及12.4克(100毫莫耳)45% KOH水溶液。快速攪拌隔夜獲得20%轉化成所需環丙烷。以水洗滌水層及再置入新鮮溴仿、觸媒及KOH隔夜進一步轉化。適當進行第三次饋入。水洗滌之有機層真空蒸發及在矽膠上使用2%乙醚之己烷層析獲得4.2克1-(α, α -二甲基苄基)-1-氯-2,2-二溴環丙烯。

e. 1-(α, α -二甲基苄基)環丙烯

五、發明說明 (23)

於配備攪拌棒及隔膜且在乾燥氮氣中之500毫升瓶中添加1.73克(4.9毫莫耳)1-(α , α -二甲基苄基)-1-氯-2,2-二溴環丙烯及12毫升乙醚。於冰浴中冷卻10分鐘後，經由針筒添加9.0毫升(12.6毫莫耳)之1.4 M甲基鋰之乙醚。立即形成沉澱。攪拌10分鐘後，反應以3毫升水終止反應。移除水層及有機層以無水硫酸鎂脫水及以浴溫+25°C真空蒸發獲得0.94克1-(α , α -二甲基苄基)環丙烯。

實例6：3-甲基-3-苯基環丙烯(化合物6)之製備

a. 2,2-二溴-1-甲基-1-苯基環丙烷

於12.5毫升(0.0963莫耳) α -甲基苯乙烯之30.4毫升(0.348莫耳)溴仿及1.34克(0.00416莫耳)溴化四丁基銨溶液中經由添加漏斗緩慢添加20.9毫升(0.400莫耳)之50%氫氧化鈉水溶液。加熱至55°C歷時1小時後，添加20.9毫升(0.400莫耳)之50%氫氧化鈉溶液，再加熱2小時後，添加己烷及水時反應冷卻至室溫。所得混合物移至分離漏斗中及分離相。有機層以MgSO₄脫水及過濾。濾液真空移除溶劑。藉真空蒸餾分離產物獲得24.1克油狀之2,2-二溴-1-甲基-1-苯基環丙烷。

b. 2-溴-1-甲基-1-苯基環丙烷

於6.40克(0.0221莫耳)2,2-二溴-1-甲基-1-苯基環丙烷之22克甲醇溶液中添加2.16克(0.0360莫耳)冰醋酸及2.11克(0.0323莫耳)鋅粉。在室溫攪拌4小時後，真空移除溶劑。於所得殘留物中添加己烷及水。所得混合物移至分離漏斗中及分離相。有機相以MgSO₄脫水及過濾。濾液真空

五、發明說明(24)

移除溶劑獲得3.24克油狀之2-溴-1-甲基-1-苯基環丙烷，其未經純化直接使用。

c. 3-甲基-3-苯基環丙烯

於1.56克(0.00739莫耳) 2-溴-1-甲基-1-苯基環丙烷之5毫升二甲基亞砷溶液中添加1.429克(0.0127莫耳)第三丁氧化鉀。反應加熱至72°C歷時4小時後，添加乙醚及水。所得混合物移至分離漏斗及分離相。有機層以MgSO₄脫水及過濾。濾液真空蒸除溶劑獲得0.88克70%純度之油狀3-甲基-3-苯基環丙烯。主要副產物(大約20%)為1-甲基-1-苯基環丙烷。

實例7：3-甲基-3-苯氧基甲基環丙-2-烯(化合物7)之製備

類似於 α -甲基苯乙烯轉化成3-甲基-3-苯基環丙烯之方式(實例6)，使甲基烯丙基苯基醚轉化成3-甲基-3-苯氧基甲基環丙-2-烯，純度90%。

實例8：1-甲基-2-苄基環丙烯(化合物8)之製備

於備備攪拌棒及隔膜且在乾燥氮氣中之50毫升瓶中添加1毫克1,10-二氮雜菲、1.34克(11.5毫莫耳)N,N,N',N'-四甲基乙二胺及25毫升四氫呋喃。混合物冷卻至-30°C及經由針筒添加1.5毫升(22毫莫耳)1-甲基環丙烯(自3-氯-2-甲基丙烯製備；參見Hopf, H.; Wachholz, G.; Walsh, R.之Chem. Ber. 1985, 118, 3579, 及Köster, R等人Liebigs Annalen Chem. 1973, 1219-1235)。需要添加1.0毫升1.6 M丁基鋰之己烷以獲得暗銹色溶液。再添加6.0毫升1.6 M丁基鋰溶液(9.6毫莫耳)及在-30°C攪拌15分鐘，獲得鋰化之

五、發明說明 (25)

1-甲基環丙烯溶液。添加1.64克苺烯溴及於20分鐘內緩慢溫至+5°C獲得淡化色。反應以0.5毫升甲醇終止反應，以浴溫+25°C快速真空蒸發，分配於乙醚及鹽酸水溶液間，以無水硫酸鎂脫水及真空再蒸發獲得1.3克1-甲基-2-苺基環丙烯。

實例9：1-(2-(4-氯苺基硫基)乙基)環丙烯(化合物9)

a. 2-溴-4-(1-乙氧基乙氧基)丁-1-烯

10.38克(0.0687莫耳)3-溴-3-丁烯-1-醇之20毫升乙醚溶液與50毫克(0.000263莫耳)對-甲苺磺酸單水合物一起於冰水浴中冷卻，同時緩慢滴加19毫升(0.199莫耳)乙基乙烯基醚以維持內溫<10°C。在0°C 1小時後，添加數滴三乙胺。反應混合物倒入水中。所得混合物移至分離漏斗中及分離相。分離之有機層以食鹽水洗滌接著以碳酸鉀脫水及過濾。濾液真空移除溶劑獲得14.04克油狀之2-溴-4-(1-乙氧基乙氧基)丁-1-烯。

b. 1, 1, 2-三溴-2-[2-(1-乙氧基乙氧基)乙基]環丙烷

於14.02克(0.0628莫耳) 2-溴-4-(1-乙氧基乙氧基)丁-1-烯之108毫升二氯甲烷及0.5-0.9毫升45%氫氧化鉀水溶液中添加16.4毫升(0.118莫耳)溴仿及2.88克(0.00628莫耳) N, N'-二苺基-N, N, N', N'-四甲基伸乙二銨二溴化物及28毫升(0.314莫耳)45%氫氧化鉀水溶液。3天後，反應混合物倒入水中。所得混合物移至分離漏斗及分離相。於分離之有機層中添加2.88克(0.00628莫耳) N, N'-二苺基-N, N, N', N'-四甲基伸乙二銨二溴化物及28毫升(0.314莫耳)

五、發明說明 (26)

)45%氫氧化鉀水溶液。24小時後，添加己烷及水。此混合物經定性凹槽濾紙重力過濾。所得混合物移至分離漏斗中及分離相。有機層以 $MgSO_4$ 脫水及過濾。濾液真空移除溶劑，獲得17.0克油狀之1,1,2-三溴-2-[2-(1-乙氧基乙氧基)乙基]環丙烷。

c. 1,1,2-三溴-2-(2-羥基乙基)環丙烷

於16.5克(0.0418莫耳)1,1,2-三溴-2-[2-(1-乙氧基乙氧基)乙基]環丙烷之145毫升甲醇及40毫升水之漿液中添加0.306克(0.00161莫耳)對-甲苯磺酸單水合物及145毫升6 M氫氯酸。在室溫攪拌1小時後，反應混合物真空移除溶劑。於殘留物中添加乙酸乙酯及水。所得混合物移至分離漏斗及分離相。分離之有機層以食鹽水洗滌接著以 $MgSO_4$ 脫水及過濾。濾液真空移除溶劑獲得11.9克1,1,2-三溴-2-(2-羥基乙基)環丙烷。

d. 1,1,2-三溴-2-(2-苯磺醯基乙基)環丙烷

3.00克(0.00929莫耳)1,1,2-三溴-2-(2-羥基乙基)環丙烷之二氯甲烷及0.901毫升(0.0111莫耳)吡啶之溶液冷卻至0°C，經滴管滴加1.18毫升(0.00929莫耳)苯磺醯氯。溫至室溫。3天後，添加水。所得混合物移至分離漏斗中及分離相。有機層以 $MgSO_4$ 脫水及過濾。濾液真空移除溶劑獲得3.10克80%純度油狀1,1,2-三溴-2-(2-苯磺醯基乙基)環丙烷。

e. 2-(2-(4-氯苯基硫基)乙基)-1,1,2-三溴環丙烷

於0.234克(0.162莫耳)4-氯硫苯酚之3毫升甲醇溶液中

五、發明說明 (27)

添加0.371毫升(0.00162莫耳)25%氫氧化鈉之甲醇溶液。在室溫攪拌約1小時後，真空移除溶劑。於殘留物中添加0.750克(0.00151莫耳)1,1,2-三溴-2-(2-苯磺醯基乙基)環丙烷之無水N,N-二甲基甲醯胺溶液。在室溫攪拌24小時後，反應混合物倒入水中及以乙酸乙酯萃取。有機層以MgSO₄脫水及過濾。濾液真空移除溶劑獲得0.750克油，其隨後藉管柱層析使用0.5%至1%乙醚/己烷醇化獲得0.500克油狀之2-(2-(4-氯苯基硫基)乙基)-1,1,2-三溴環丙烷。

f. 1-(2-(4-氯苯基硫基)乙基)環丙烯

0.500克(0.0011莫耳)2-(2-(4-氯苯基硫基)乙基)-1,1,2-三溴環丙烷之6毫升乙醚溶液使用火石閥置於氮氣中。於冰水浴中冷卻，經由針筒緩慢添加2.38毫升(0.00334莫耳)1.4 M甲基鋰之乙醚。15分鐘後，經由針筒添加2毫升水。所得混合物移至分離漏斗及分離相。有機層以MgSO₄脫水及過濾。濾液以浴溫20°C真空移除溶劑獲得0.100克油狀之1-(2-(4-氯苯基硫基)乙基)環丙烯。

實例10：2-(2-苯磺醯基氧基乙基)環丙烯(化合物10)

0.745克(0.00150莫耳)之1,1,2-三溴-2-(2-苯磺醯基氧基乙基)環丙烷之4毫升乙醚溶液使用火石閥置於氮氣中。於乾冰/丙酮浴中冷卻至-78°C，經由針筒緩慢添加23.45毫升(0.00450莫耳)1.4 M甲基鋰之乙醚。15分鐘後，於冰浴中溫至0°C接著回至-78°C約30分鐘後，經由針筒添加2毫升水。所得混合物移至分離漏斗及分離相。有機層以MgSO₄脫水及過濾。濾液以浴溫20°C真空移除溶劑獲得

五、發明說明 (28)

>0.155克油狀之70%純度之2-(2-苯磺醯基氧基乙基)環丙烯含30% 1-(2-羥基乙基)環丙烯。

實例11: 2-(1-(4-溴吡唑))-1-乙基環丙烯(化合物11)之製備

a. 2-羥基-1-乙基環丙烯

1.15克(3.6毫莫耳)1,1,2-三溴-2-(2-羥基乙基)環丙烷(如上述製備)之40毫升乙醚溶液冷卻至 -78°C 。添加甲基鋰(1.4 M, 10.3毫升, 14.4毫莫耳)。反應混合物溫至 5°C 及維持1.5小時。反應以水終止反應及分離相。乙醚相以水洗滌接著以食鹽水洗滌,以硫酸鎂脫水及蒸除。粗產物立即使用於次一反應。

b. 2-甲磺醯基-1-乙基環丙烯

上述反應之粗產物溶於5毫升乙醚及於冰浴中冷卻。添加三乙胺(1毫升)接著添加0.49克甲磺醯氯(4.3毫莫耳)。反應混合物攪拌1小時。添加水及額外乙醚及分離相。乙醚相以水洗滌2次,以食鹽水洗滌,以硫酸鎂脫水及蒸發獲得380毫克淡黃色液體之2-甲磺醯基-1-乙基環丙烯。

c. 2-(1-(4-溴吡唑))-1-乙基環丙烯

於60%氫化鈉(0.13克, 3.3毫莫耳)之5毫升DMF懸浮液中添加0.51克4-溴吡唑(3.5毫莫耳)。反應在室溫攪拌15分鐘,接著於冰浴中冷卻。添加2-甲磺醯基-1-乙基環丙烯(280毫克, 1.7毫莫耳)。移開冰浴,及反應在室溫攪拌2小時。於反應混合物中添加乙醚及水及分離相。水相以額外乙醚萃取。合併之乙醚相以水洗滌3次,以食鹽水洗滌,以硫酸鎂脫水及蒸除。產物經層析獲得30毫克72%純度之

五、發明說明 (29)

2-(1-(4-溴吡唑))-1-乙基環丙烯。

實例 12：7-(1-咪唑)-1-庚基環丙烯(化合物 12)之製備

a. 1-(1-乙氧基乙氧基)-6-溴己烷

於 80 毫克 甲苯磺酸之 40 毫升 乙醚 冷卻 溶液中 藉 分離 漏斗 同時 添加 20 克 (110 毫莫耳) 6-溴己醇 及 40 毫升 乙基 乙烯 基 醚。饋入 期間 反應 混合物 溫度 維持 在 7°C 或 更低，其 花費 1 小時。反應 混合物 攪拌 20 分鐘 或 更久，接著 添加 約 1 毫升 三 乙 胺。反應 混合物 以 水 及 食 鹽 水 洗 滌，以 碳酸 鉀 乾燥，二 過濾 及 蒸 除 獲得 25.7 克 淡 黃色 液體，其 未經 純化 使用。

b. 9-(1-乙氧基乙氧基)-2-溴壬-1-烯

5.6 克 鎂 屑 (230 毫莫耳) 之 100 毫升 THF 漿液 以 小量 1, 2-二 溴 乙 烷 處理。於 反應 混合物 中 緩慢 饋入 1-(1-乙 氧 基 乙 氧 基)-6-溴 己 烷 (38.5 克，152 毫莫耳)，溫度 維持 在 40-50°C。添加 完成 後，反應 混合物 維持 20 分鐘，接著 藉 套管 移 至 在 0°C 之 33.4 克 (167 毫莫耳) 2, 3-二 溴 丙 烯 之 25 毫升 THF 溶 液 中。反應 混合物 在 0°C 攪拌 15 分鐘，接著 在 室溫 攪拌 15 分鐘，接著 以 水 終止 反應。反應 混合物 移 至 分離 漏斗 中。添加 少量 1 N HCl，分離 相，乙 醚 相 以 水 及 食 鹽 水 洗 滌，接 著 以 硫酸 鎂 脫 水，過濾 及 蒸 發 獲得 33.63 克 黃色 液體，其 未 經 純化 即 使用。

c. 1, 1, 2-三 溴-2-(7-羥基 庚 基) 環 丙 烷

9-(1-乙 氧 基 乙 氧 基)-2-溴 壬-1-烯 (33.63 克，115 毫莫耳)、4.1 克 N, N'-二 苄 基-N, N, N', N'-四 乙 基 伸 乙 二 胺 二 溴 化 物、42 克 45% 氫 氧化 鉀 (337 毫莫耳)、93 克 溴 仿 (368 毫莫耳)

五、發明說明 (30)

及280克二氯甲烷之混合物在室溫快速攪拌2天。反應停止時，反應混合物移至分離漏斗中及以水洗滌。二氯甲烷相移至瓶中級以上述相同量之相轉移觸媒及45%氫氧化鉀處理，接著在室溫再攪拌3天。反應混合物以水洗滌，二氯甲烷相以硫酸鎂脫水接著蒸除。產物以320毫升甲醇及40毫升1 N HCl在室溫處理1小時。蒸除甲醇，添加乙酸乙酯。有機相以水及食鹽水洗滌，接著以200毫升矽膠處理。過濾後蒸除獲得38克黑色產物。其在矽膠上層析獲得19.0克淡黃色液體1, 1, 2-三溴-2-(7-羥基庚基)環丙烷。

d. 1-(7-羥基庚基)環丙烯

1.0克1, 1, 2-三溴-2-(7-羥基庚基)環丙烷(2.5毫莫耳)之25毫升乙醚溶液在 -78°C 以7.2毫升甲基鋰(1.4 M, 10毫莫耳)處理。5分鐘後，反應混合物溫至 0°C 及維持在此溫度。反應以飽和氯化銨終止反應。反應混合物以水及食鹽水洗滌，以硫酸鎂脫水，過濾及蒸發獲得240毫克1-(7-羥基庚基)環丙烯。

e. 1-(7-甲烷磺醯基氧基庚基)環丙烯

3.8毫莫耳1-(7-羥基庚基)環丙烯之50毫升乙醚溶液於冰浴中冷卻。添加三乙胺(1毫升)及0.48克甲烷磺醯氯(4.2毫莫耳)及反應混合物在 0°C 攪拌2.5小時。反應混合物以水及食鹽水洗滌，以硫酸鎂脫水，過濾及蒸發獲得1-(7-甲烷磺醯基氧基庚基)環丙烯，其未經純化使用。

f. 7-(1-咪唑)-1-庚基環丙烯

於60%氫化鈉(0.08克，2毫莫耳)之5毫升DMF懸浮液在冰

五、發明說明 (31)

浴下添加 0.14 克咪唑 (2 毫莫耳)。反應攪拌 15 分鐘，接著添加 0.3 克 (1.3 毫莫耳) 1-(7-甲烷磺醯基氧基庚基)環丙烯之 3 毫升 DMF。反應混合物攪拌 10 分鐘，接著移開冰浴，及反應在室溫攪拌 1 小時。於反應混合物中添加乙醚及水及分離相。水相以額外乙醚萃取。合併之乙醚相以水洗滌 3 次，以食鹽水洗滌及以硫酸鎂脫水及蒸發。產物層析獲得 80 毫克 7-(1-咪唑)-1-庚基環丙烯。

實例 13: 7-(二苯基胺基)-1-庚基環丙烯 (化合物 13) 之製備

二苯基胺 (0.42 克, 2.5 毫莫耳) 之 10 毫升 THF 冷卻至 -78°C 及以 1.6 毫升 (1.4 M, 2.2 毫莫耳) 甲基鋰處理。添加 1-(7-甲烷磺醯基氧基庚基)環丙烯，移開浴，及反應混合物溫至室溫。反應維持 5.5 小時，接著以水終止反應。於反應混合物中添加乙醚及水及分離相。乙醚相以水洗滌 2 次，以食鹽水洗滌，以硫酸鎂脫水及蒸發。產物層析獲得 80 毫克無色液體之 7-(二苯基胺基)-1-庚基環丙烯。

實例 14: 1-環己基環丙烯 (化合物 14) 之製備

如 Mizojiri, R.; Urabe, H.; Sato, F. 有機化學期刊, 2000, 65, 6217 所述方法自環己基羧酸甲酯及乙烯基三甲基矽烷製備 1-環己基-2-(三甲基矽烷基)環丙醇。此物質類似於同一參考文獻所述方式轉化成環丙烯。

實例 15: 1-((2-羧基-N-嗎啉基)乙基)環丙烯之製備

a. 2-(2-溴烯丙基)丙二酸二乙酯

自 21.70 克 (0.542 莫耳) 之 60% 氫化鈉之油藉己烷洗滌移除油。於懸浮於 200 毫升四氫呋喃之殘留物中經由添加漏斗

五、發明說明(32)

緩慢添加84.38毫升(0.556莫耳)丙二酸二乙酯。反應冷卻至-35至-10°C同時經由添加漏斗緩慢添加100克(0.400莫耳)2,3-二溴丙烯。加熱至回流1小時後,反應冷卻至室溫及真空濃縮。於殘留物中添加己烷及水及所得混合物移至分離漏斗於其中分離相。分離之有機層以1N氫氯酸洗滌接著以硫酸鎂脫水及過濾。濾液真空移除溶劑,獲得154克油狀2-(2-溴烯丙烯)丙二酸二乙酯。

b. 2-(2-溴烯丙烯)丙二酸

10.5克(0.0376莫耳)2-(2-溴烯丙基)丙二酸二乙酯及37.6毫升(0.470莫耳)之50%氫氧化鈉水溶液之混合物在室溫攪拌4天。反應混合物以乙醚萃取。分離之水層添加濃氫氯酸而酸化及添加乙醚。所得混合物移至分離漏斗及分離相。分離之有機層以硫酸鎂脫水及過濾。濾液真空移除溶劑獲得5.3克固體之2-(2-溴烯丙烯)丙二酸,其未經純化使用。

c. 4-溴戊-4-烯酸

5.3克(0.0238莫耳)淨未純化之2-(2-溴烯丙烯)丙二酸加熱至125-130°C歷時8小時獲得3.73克4-溴戊-4-烯酸,其未經純化使用。

d. 4-溴戊-4-烯酸乙酯

於3.73克(0.0208莫耳)未純化之4-溴戊-4-烯酸之3毫升氯仿與1滴N,N-二甲基甲醯胺溶液中添加1.18毫升(0.0162莫耳)亞硫酰氯。混合物加熱至60°C歷時30分鐘後,添加至2.46毫升(0.0436莫耳)乙醇及1.97毫升(0.024莫

五、發明說明 (33)

耳)吡啶及13毫升二氯甲烷溶液。攪拌30分鐘後，反應混合物真空濃縮。於殘留物中添加乙醚及水。所得混合物移至分離漏斗及分離相。分離之有機層以硫酸鎂脫水及過濾。濾液真空移除溶劑獲得3.5克油狀之4-溴戊-4-烯酸乙酯，其經真空蒸餾純化。

e. 1, 1, 2-三溴-2-((3-碳乙氧基)乙基)環丙烷

類似於實例9對應中間物所述方式製備1, 1, 2-三溴-2-((3-碳乙氧基)乙基)環丙烷。

所得殘留物藉管柱層析以乙醚/己烷純化。

f. 1, 1, 2-三溴-2-((2-羧基)乙基)環丙烷

10.2克(0.0269莫耳) 1, 1, 2-三溴-2-((3-碳乙氧基)乙基)環丙烷之40毫升(0.736莫耳)48%氫溴酸及40毫升水之溶液加熱回流8小時後，冷卻至室溫接著經Shark Skin®濾紙真空過濾。分離之固體以水洗滌後添加乙醚。溶液移至分離漏斗及以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌，分離及添加1 N 氫氯酸酸化。水溶液回至分離漏斗及以乙醚萃取。分離之有機層以硫酸鎂脫水及過濾。濾液真空移除溶劑獲得5.9克固體之1, 1, 2-三溴-2-((2-羧基)乙基)環丙烷，其就此使用。

g. 1, 1, 2-三溴-2-((2-羧基-N-嗎啉基)乙基)環丙烷

於0.97克(0.00276莫耳) 1, 1, 2-三溴-2-((2-羧基)乙基)環丙烷之2毫升氯仿漿液中添加1滴N, N-二甲基甲醯胺及0.434毫升(0.00596莫耳)亞硫醯氯。加熱回流15分鐘後，反應混合物真空濃縮。殘留物於2毫升二氯甲烷之溶液添加

五、發明說明 (34)

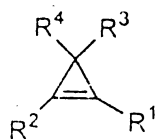
於冷卻至 -20°C 之0.486毫升(0.00552莫耳)嗎啉之1毫升二氯甲烷溶液中。30分鐘後，反應混合物真空濃縮。所得殘留物以乙酸乙酯萃取除最小量之1 N氫氯酸。有機層以 MgSO_4 脫水及過濾。濾液真空移除溶劑獲得1.08克油狀1, 1, 2-三溴-2-((2-羧基-N-嗎啉基)乙基)環丙烷。

h. 1-((2-羧基-N-嗎啉基)乙基)環丙烯

類似於化合物1之方式製備0.460克60%純度之1-((2-羧基-N-嗎啉基)乙基)環丙烯。

依類似方式製備下列化合物：

表1：其他化合物



化合物 編號	R^1	R^2	R^3	R^4	純度	意見
16	H	H	4-甲氧基 -苯氧基- 甲氧	CH_3	30%	30% 1-(4-甲氧基 基苯氧基甲基)1- 甲基環丙烷
17	苄基	H	H	H		
18	苯乙基	H	H	H		
19	H	H	苯乙基	CH_3	55	36% 1-苯基乙基 -1-甲基環丙烷
20	H	H	苄基	CH_3	50	24% 1-苄基-1-甲 基環丙烷
21	2-環己基-乙 基	H	H	H		
22	環庚基-甲基	H	H	H		
23	環己基甲基	H	H	H		

五、發明說明 (35)

24	4-甲基苄基	H	H	H		
25	3-苄基丙基	H	H	H		
26	2-甲氧基-苄基	H	H	H		
27	4-苄基丁基	H	H	H		
28	2-(4-氯苄基)乙基	H	H	H	72	
29	3-甲基苄基	H	H	H		
30	2, 4, 6-三甲基-苄基	H	H	H	40	49% 3-(2, 4, 6-三甲基苄基)-2-溴丙烯
31	環戊基-甲基	H	H	H		
32	7-(1-吡唑)-庚基	H	H	H		
33	3-(2-(1, 3-二氧雜環戊烷))-丙基	H	H	H	75	10% 三溴環丙烷前驅物
34	7-(1-(1, 2, 4-三唑))-庚基	H	H	H		
35	2-(2-吡啶基硫基)-乙基	H	H	H		

該等化合物使用各種分光技術特徵化。化合物 1-35 之 NMR 數據示於表 2。就含雜質之化合物而言，雜質之化學位移未列出且積分係調整至僅反映標的化合物之構成者。

表 2：NMR 數據

化合物編號NMR	
1	(CDCl ₃): 1.0(d,2H), 3.8(s,2H), 6.6(m,1H), 7.2(d,2H), 7.25(d,2H)
2	(CDCl ₃): 1.0(d,2H), 4.0(s,2H), 6.6(m,1H), 6.95(d,1H), 7.0(m,1H), 7.2(d,1H)
3	(CDCl ₃): 0.88(d,2H), 1.3(d,2H), 1.5-1.8(m,2H), 2.0-2.2(m,2H), 2.5(m,2H), 3.7-3.9(m,2H), 4.1-4.2(m,2H), 4.55(m,1H), 6.5(m,1H)

五、發明說明 (36)

4	(CDCl ₃): 0.25 (s, 6H), 0.7-0.8 (m, 2H), 0.87 (d, 2H), 1.2-1.4 (m, 6H), 1.5-1.7 (m, 2H), 2.45 (t, 2H), 6.45 (bs, 1H), 7.3-7.45 (m, 3H), 7.45-7.6 (m, 2H)
5	(CDCl ₃): 1.05 (s, 2H), 1.53 (s, 6H), 6.5 (s, 1H), 7.1-7.5 (m, 5H).
6	(d ₆ 丙酮): 1.6(s,3H), 7.1-7.3(m,5H), 7.45(s,2H)
7	(CDCl ₃): 1.3(s,3H), 3.9(s,2H), 6.8-7.0(m,3H), 7.25(m,2H), 7.35(s,2H)
8	(CDCl ₃): 0.89 (2H, s), 2.03 (3H, s), 3.75 (2H, s), 7.1-7.4 (5H, m)
9	(CDCl ₃): 0.94(d,2H), 2.8(t,2H), 3.1(t,2H), 6.6(m,1H), 7.3(m,4H)
10	(CDCl ₃): 0.85(d,2H), 2.8(t,2H), 4.3(t,2H), 6.6(m,1H), 7.6(m,2H), 7.7(m,1H), 7.9(m,2H)
11	(CDCl ₃): 0.92 (d,2H), 1.58 (s, 4H), 3.05 (t, 2H), 4.55 (t, 2H), 6.6 (bs,1H), 7.39 (s, 1H), 7.47 (s, 1H)
12	(CDCl ₃): 0.87 (d,2H), 1.2-1.4 (m, 6H), 1.57 (m, 2H), 1.79 (m, 2H), 2.47 (td, 2H), 3.92 (t, 2H), 6.44 (m,1H), 6.90 (bs, 1H), 7.06 (bs, 1H), 7.46 (bs, 1H)
13	(CDCl ₃): 0.87 (d,2H), 1.2-1.4 (m, 6H), 1.5-1.8 (m, 4H), 2.47 (t, 2H), 3.67 (t, 2H), 6.42 (bs,1H), 6.9-7.1 (m, 6H), 7.2-7.4 (m, 4H)
14	(CDCl ₃): 0.88 (d, 2H), 1.2-1.5 (m, 5H), 1.55-2.0 (m, 5H), 2.4-2.6 (m, 2H), 6.40 (t,1H)
15	(CDCl ₃): 0.90(d,2H), 2.6-2.9(m,4H), 3.6-3.8(m,8H), 6.5(m,1H)
16	(CDCl ₃): 1.2(s,3H), 3.8(s,3H), 3.9(s,2H), 6.8(m,4H), 7.35(s,2H)
17	(CDCl ₃): 1.1(d,2H), 3.8(s,2H), 6.5(m,1H), 7.2-7.35(m,5H)
18	(CDCl ₃): 0.92(d,2H), 2.8(t,2H), 2.9(t,2H), 6.45(m,1H), 7.15-7.3(m,5H)
19	(CDCl ₃): 1.18(s,3H), 1.78(m,2H), 2.42(m,2H), 7.1-7.2(m,3H), 7.2-7.3(m,2H), 7.3(s,2H)
20	(CDCl ₃): 1.17(s,3H), 2.76(s,2H), 7.1(m,2H), 7.15-7.3(m,3H), 7.35(s,2H)
21	(CDCl ₃): 0.89 (d, 2H), 0.88-1.0, (m, 1H), 1.1-1.35 (m,4H), 1.47 (q, 2H), 1.6-1.85(m,4H), 2.48 (td,2H), 6.42 (t,1H)
22	(CDCl ₃): 0.87 (d, 2H), 1.15-1.3, (m, 2H), 1.35-1.9 (m,11H), 2.40 (dd,2H), 6.43 (t,1H)
23	(CDCl ₃): 0.87 (d, 2H), 0.9-1.05, (m, 2H), 1.1-1.35 (m,3H), 1.4-1.8 (m, 6H), 2.37 (dd,2H), 6.40 (t,1H)
24	(CDCl ₃): 1.0(d,2H), 2.3(s,3H), 3.8(s,2H), 6.56(m,1H), 7.1(m,4H)
25	(CDCl ₃): 0.9(d,2H), 1.9(m,2H), 2.45(t,2H), 2.6(t,2H), 6.5(m,1H), 7.1-7.3(m,5H)
26	(CDCl ₃): 1.0(d,2H), 3.8(s,3H), 6.55(m,1H), 6.9(m,2H), 7.2(m,2H)
27	(CDCl ₃): 0.86(d,2H), 1.6-1.75(m,4H), 2.55(t,2H), 2.65(t,2H), 6.4(m,1H), 7.15(m,3H), 7.25(m,2H)
28	(CDCl ₃): 0.9(d,2H), 2.7-2.8(m,2H), 2.8-2.9(m,2H), 6.5(m,1H), 7.15(d,2H), 7.3(d,2H)
29	(CDCl ₃): 1.0(d,2H), 2.3(s,3H), 3.8(s,2H), 6.58(m,1H), 7.1(m,3H),

五、發明說明 (38)

1-MCP而測定。分析方法為氣相層析儀使用火焰離子化偵測器。表3顯示室空氣中1-MCP濃度對時間之變化。該結果清楚地顯示1-MCP僅藉室中所提供之水自PVA膜中釋出。

表 3

於濕化室中之時間	1-MCP濃度 (ppm)
0分鐘	0.0
5分鐘	0.9
25分鐘	2.2
45分鐘	3.2
90分鐘	6.0
20小時	17.0

實例 17：1-MCP自含1-MCP/ α -環糊精錯合物之低密度聚乙烯 (LDPE) 膜之釋出

1-MCP/ α -CD環糊精錯合物粉末 (0.05克) 加熱密封於 5.5x12吋 2.0密耳厚之低密度聚乙烯 (LDPE) 膜片中。此膜置入 36升體積高溼度室中。小心確使膜不直接與水接觸。膜之1-MCP釋出特性對時間之變化藉定期分析室空氣中1-MCP而測定。分析方法為氣相層析儀使用火焰離子化偵測器。表4顯示室空氣中1-MCP濃度對時間之變化。該結果清楚地顯示1-MCP僅藉室中所提供之水自LDPE膜中釋出。

五、發明說明 (39)

表 4

於濕化室中之時間	1-MCP濃度 (ppm)
0分鐘	0.0
5分鐘	2.0
20分鐘	7.7
40分鐘	14.5
60分鐘	19.0

實例 18：1-MCP自含1-MCP/ α -環糊精錯合物之蠟澆鑄膜之釋出

Parafilm®“M”膜(2.0克，美國國際罐頭公司)溶於/分散於12克己烷中。1-MCP/ α -環糊精錯合物粉末(0.5克)混合入此懸浮液中接著整個混合物倒入3.5吋直徑玻璃結晶盤中乾燥。此盤置於50°C烘箱中5小時而乾燥及自盤移除所得澆鑄膜。此膜置入36升體積高濕度室中。小心確使膜不直接與水接觸。膜之1-MCP釋出特性對時間之變化藉定期分析室空氣中1-MCP而測定。分析方法為氣相層析儀使用火焰離子化偵測器。表5顯示室空氣中1-MCP濃度對時間之變化。該結果清楚地顯示1-MCP僅藉室中所提供之水自蠟澆鑄膜中釋出。

表 5

於濕化室中之時間	1-MCP濃度 (ppm)
0分鐘	0.0
5分鐘	0.02
20分鐘	0.1

五、發明說明 (40)

35分鐘	0.3
60分鐘	0.8
90分鐘	1.4

實例 19：1-MCP 自高密度聚乙烯 (HDPE) 膜之釋出

測量為 4.5x2.75 吋之 2 密耳厚之高密度聚乙烯 (HDPE) 膜暴露至密封於夸爾罐中之 2206 ppm 1-MCP (體積/體積) 大氣中 2 小時。移開膜，於空氣中靜置 5 分鐘接著密封於配備有樣品隔膜之新鮮夸爾罐中。膜之 1-MCP 釋出特性對時間之變化藉定期分析罐空氣中 1-MCP 而測定。分析方法為氣相層析儀使用火焰離子化偵測器。表 6 顯示結果，其清楚地顯示 1-MCP 自該膜釋出。

表 6

於罐中之時間	1-MCP 濃度 (ppm)
0 秒	0.0
0.5 分鐘	3.0
5 分鐘	8.0
15 分鐘	9.6
60 分鐘	11.0

實例 20：1-MCP 自蠟紙之釋出

測量為 4.5x2.75 吋之蠟紙暴露至密封於夸爾罐中之 2206 ppm 1-MCP (體積/體積) 大氣中 5 小時。移開膜，於空氣中靜置 5 分鐘接著密封於配備有樣品隔膜之新鮮夸爾罐中。膜之 1-MCP 釋出特性對時間之變化藉定期分析罐空氣中 1-MCP 而測定。分析方法為氣相層析儀使用火焰離子化偵測

五、發明說明 (41)

器。表7顯示結果，其顯示比實例4更少釋出，但仍有明顯量之1-MCP。

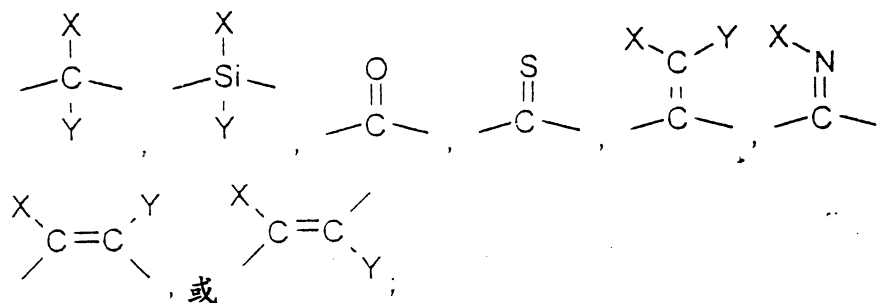
表 7

於罐中之時間	1-MCP濃度(ppm)
0分鐘	0.0
0.5分鐘	0.3
5分鐘	0.9
15分鐘	0.9
60分鐘	0.9

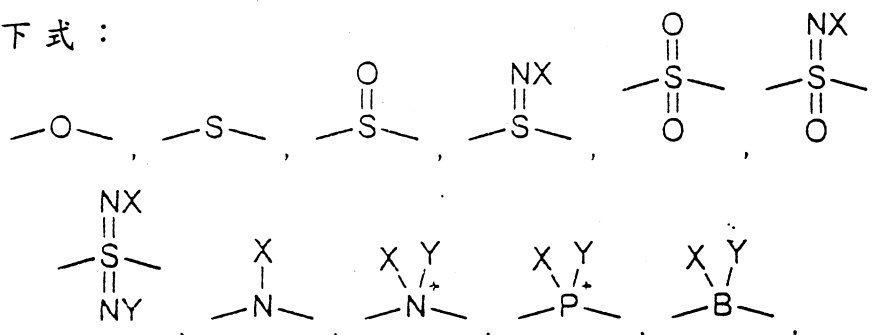
四、中文發明摘要(發明之名稱:)

ii) 各L獨立選自D、E或J之基，其中：

D為下式：



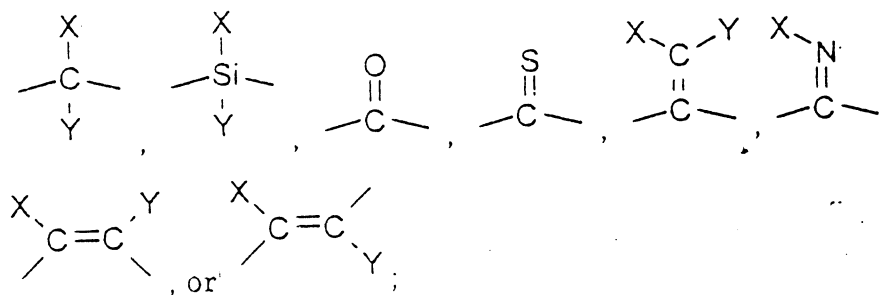
E為下式：



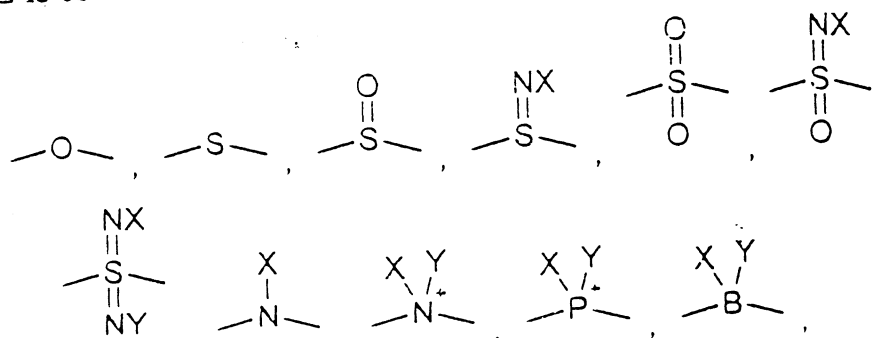
英文發明摘要(發明之名稱:)

E, or J wherein:

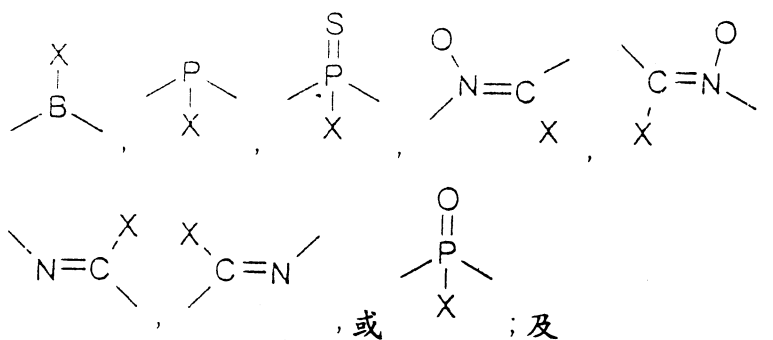
D is of the formula:



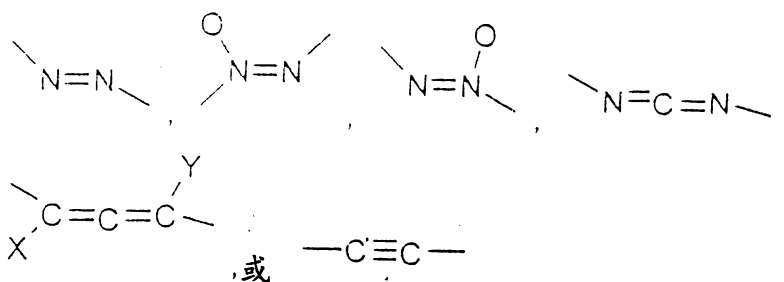
E is of the formula:



四、中文發明摘要(發明之名稱:)



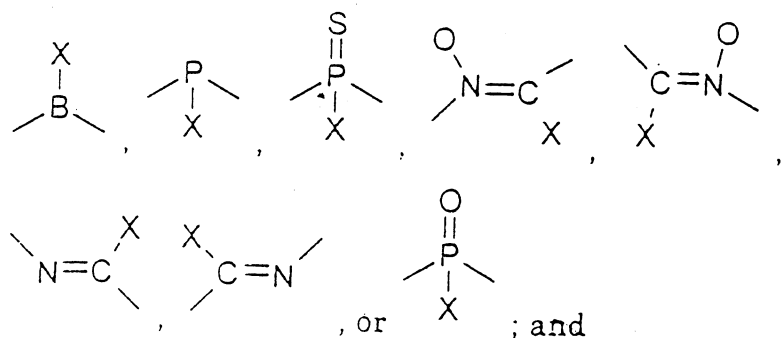
J為下式:



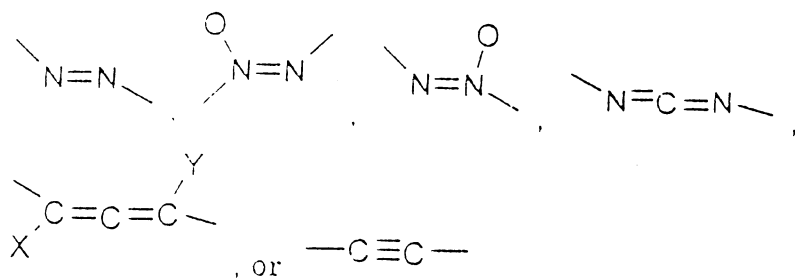
其中:

A) 各X及Y獨立選自下式:

英文發明摘要(發明之名稱:)



J is of the formula:



wherein:

A) each X and Y is independently a group of the formula:

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

- (L)_m-Z；

及

B) m 為 0 至 8 之整數；及

C) 不超過兩個 E 基彼此相鄰且 J 基彼此不相鄰；

iii) 各 Z 獨立選自下列：

A) 氫、鹵素、氰基、硝基、亞硝基、疊氮基、氯酸鹽、溴酸鹽、碘酸鹽、異氰酸根、異氰根、異硫代氰酸根、五氟硫基，或

B) G 基，其中 G 為未取代或經取代；不飽和、部分飽和或飽和單環、雙環、三環或稠合；碳環或雜環系統，其中

1) 當該環系統含有 3 或 4 員雜環時，該雜環含有 1 個

英文發明摘要 (發明之名稱：

and

-(L)_m-Z;

B) m is an integer from 0 to 8; and

C) no more than two E groups are adjacent to each other and no J groups are adjacent to each other;

iii) each Z is independently selected from:

A) hydrogen, halo, cyano, nitro, nitroso, azido, chlorate, bromate, iodate, isocyanato, isocyanido, isothiocyano, pentafluorothio, or

B) a group G, wherein G is an unsubstituted or substituted; unsaturated, partially saturated, or saturated; monocyclic, bicyclic, tricyclic, or fused; carbocyclic or heterocyclic ring system wherein;

1) when the ring system contains a 3 or 4 membered heterocyclic ring, the heterocyclic ring contains 1 heteroatom;

申請日期	91. 2. 8
案 號	091102421
類 別	A01N 3/00, 3/02, 3/07 F 7/08, A01N 1/00

A4
C4
中文說明書替換頁(93年12月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	環丙烯化物之輸送系統
	英 文	DELIVERY SYSTEMS FOR CYCLOPROPENES
二、發明人	姓 名	艾德華 察里斯 卡司丹希 EDWARD CHARLES KOSTANSEK
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所	美國賓州布克亥蒙市道漢路2425號 2425 DURHAM ROAD BUCKHINGHAM, PENNSYLVANIA 18912, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號 100 INDEPENDENCE MALL WEST, PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA 19106-2399 U.S.A.
	代 表 人 姓 名	詹姆士 G. 謀諾斯 JAMES G. VOUROS

五、發明說明(1)

本發明有關一種環丙烯之新穎輸送系統，其中未包封或包封於分子包封劑之環丙烯係併入農業生產性及裝飾性質物之包裝材料中。

悉知乙烯經由與植物中某些受體結合而可引起植物或植物部位如花、葉、果實及蔬菜過早死亡。乙烯已知可促進葉子黃化及妨礙生長以及早熟果實、花落及掉葉。此外，乙烯亦已知將誘發或加速收穫之果實及蔬菜成熟。由於該等乙烯誘發之問題，目前極主動且強烈地研究避免或減少乙烯對植物之不利效果。USP 5,518,988揭示使用環丙烯及其衍生物，包含甲基環丙烯作為有效之乙烯結合阻斷劑。然而，該等化合物之主要問題為其一般為不安定之氣體而當壓縮時存在有爆炸危險性。USP 6,017,849揭示一種將該等氣態化合物併入分子包封劑錯合物中以使其反應性安定且因此提供便利且安全之儲存、運輸及塗佈或輸送該活性化合物至植物之方式，以舒緩該等問題。對USP 5,518,988所揭示之大部份活性環丙烯衍生物，1-甲基環丙烯(1-MCP)而言，較佳之分子包封劑為環糊精，以 α -環糊精最佳。該等活性化合物塗佈或輸送至植物係藉簡單添加水自分子包封劑錯合物中而完成。該錯合物係藉USP 6,017,849所揭示之方法製備，其提供粉狀材料。

該粉化錯合物通常添加至水中以釋出1-MCP至其中儲存欲處理之植物或植物部位之大氣中，亦即處理容器或處理室。植物或植物部位周圍氣大中典型處理濃度為0.1至1.0 ppm(體積/體積)。為了完成使釋出，需要大量水，至少為

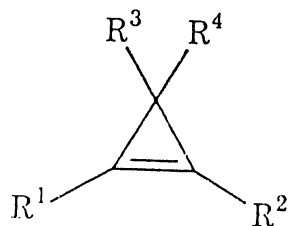
五、發明說明 (2)

1-MCP/ α -環糊精錯合物重量之至少10倍且較好20倍。宜獲得其中1-MCP併入經常圍繞植物或植物部位之包裝材料中且1-MCP不需添加水即可釋出之輸送系統。

已意外地發現處理果實、蔬菜及花朵(“農產品”)所需之環丙烯可以低濃度自併入該環丙烯之包裝材料釋出。該環丙烯可直接併入許多包裝材料中或可先包封於分子包封劑中接著併入包裝材料中。已發現農產品周圍之濕化空氣之濕氣經常足以輸送有效處理農產品所需之環丙烯量。本發明一樣態中，粉化錯合物係製備成薄膜或容器之一部份。該粉末可混合於或層壓於不同熱塑性包裝塑膠之間如聚乙烯、乙烯基乙酸乙酯、聚乙烯醇或硬塑膠如聚苯乙烯、聚碳酸酯及聚甲基丙烯酸甲酯。此外，其可併入各種蠟及塗覆之紙張及紙板上或可併入包裝材料之黏著成分中。

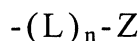
因此本發明有關一種組合物，包括：

a)下式之化合物：



其中：

1)各 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 獨立為下式之基：



其中：

i) n 為0至12之整數；

五、發明說明 (37)

	7.2(m,1H)
30	(CDCl ₃): 0.9(d,2H), 2.25(m,9H), 3.75(s,2H), 6.45(m,1H), 6.85(s,1H)
31	(CDCl ₃): 0.89(d,2H), 1.1-1.3(m,2H), 1.45-1.65(m,4H), 1.65-1.85(m,2H), 2.15(m,1H), 2.45(d,2H), 6.44(m,1H)
32	(CDCl ₃): 0.87 (d,2H), 1.2-1.4 (m, 6H), 1.56 (五峰, 2H), 1.87 (五峰, 2H), 2.46 (td, 2H), 4.12 (t, 2H), 6.23 (t,1H), 6.42 (t, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.50 (d, 1H)
33	(CDCl ₃): 0.89(d,2H), 1.7(m,4H), 2.5(m,2H), 3.8-4.0(m,4H), 4.9(m,1H), 6.47(m,1H)
34	(CDCl ₃): 0.87 (d,2H), 1.2-1.4 (m, 6H), 1.57 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 2.47 (t, 2H), 4.17 (t, 2H), 6.43 (bs,1H), 7.94 (s, 1H), 8.04 (s, 1H)
35	(CDCl ₃): 0.97(d,2H), 2.9(t,2H), 3.4(t,2H), 6.6(m,1H), 6.98(m,1), 7.16(m,1H), 7.49m,1H), 8.4(m,1H)

於組合物中經常較好包含一或多種佐劑如稀釋劑、黏合劑、潤滑劑、界面活性劑及/或分散劑、濕潤劑、散佈劑、分散劑、黏劑、黏著劑、消泡劑、增稠劑、乳化劑等。慣用於此領域之此佐劑見於John W. McCutcheon公司出刊之清潔劑及乳化劑年報，Allured出版公司，Ridgewood，紐約，美國。

本發明另一具體例為對植物輸送環丙烯化合物以抑制植物中乙烯反應之方法，包括使本發明組合物與水在植物存在下接觸。

本發明有些具體例係藉下列實例加以說明：

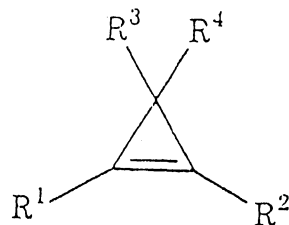
實例 16：1-MCP自含1-MCP/ α -環糊精錯合物之聚乙烯醇(PVA)膜之釋出

1-MCP/ α -環糊精錯合物粉末(0.05克)使用 Sealmaster 420(Audion Elektro)熱封機加熱密封於2x3.5吋1.5密耳厚之M 7061聚乙烯醇(PVA)膜片(Chris Craft公司)中。此膜置入36升體積高溼度室中。小心確使膜不直接與水接觸。膜之1-MCP釋出特性對時間之變化藉定期分析室空氣中

四、中文發明摘要(發明之名稱: 環丙烯化物之輸送系統)

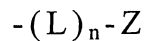
本發明有關一種組合物，包括：

a) 下式之化合物：



其中：

1) 各 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 獨立為下式之基：



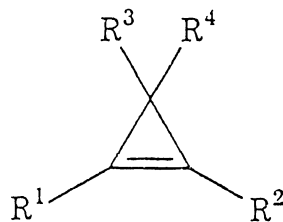
其中：

i) n 為 0 至 12 之整數；

英文發明摘要(發明之名稱: DELIVERY SYSTEMS FOR
CYCLOPROPENES)

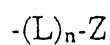
The present invention relates to a composition comprising:

a) a compound of the formula:



wherein:

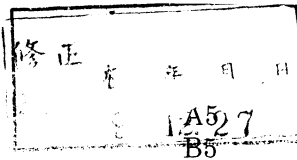
1) each R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 is independently a group of the formula:



wherein:

i) n is an integer from 0 to 12;

ii) each L is independently selected from a member of the group D ,



四、中文發明摘要(發明之名稱：)

雜原子；

- 2) 當該環系統含有 5 或更多員雜環或多環雜環時，該雜環或多環雜環含有 1 至 4 個雜原子；
- 3) 各雜原子獨立選自 N、O 及 S；
- 4) 取代基數為 0 至 5 且各取代基獨立選自 X；

2) 各化合物中非氫原子總數為 50 或以下；及

其對映異構物、立體異構物、鹽及其混合物；及

b) 包裝材料。

本發明又有關一種抑制植物中乙烯反應之方法、延長植物生命之方法、及使用該組合物輸送環丙烯化合物至植物之方法。

英文發明摘要(發明之名稱：)

- 2) when the ring system contains a 5, or more, membered heterocyclic ring or a polycyclic heterocyclic ring, the heterocyclic or polycyclic heterocyclic ring contains from 1 to 4 heteroatoms;

- 3) each heteroatom is independently selected from N, O, and S;

- 4) the number of substituents is from 0 to 5 and each substituent is independently selected from X;

- 2) the total number of non-hydrogen atoms in each compound is 50 or less; and

its enantiomers, stereoisomers, salts, and mixtures thereof; and

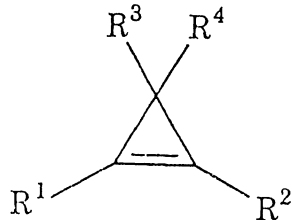
b) a packaging material.

The present invention further relates to a method to inhibit an ethylene response in a plant, a method to prolong the life of a plant, and a method to deliver a cyclopropene compound to a plant by using the composition.

六、申請專利範圍

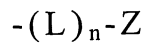
1. 一種輸送環丙烯之組合物，包括：

a) 下式之化合物：



其中：

1) 各 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 獨立為下式之基：

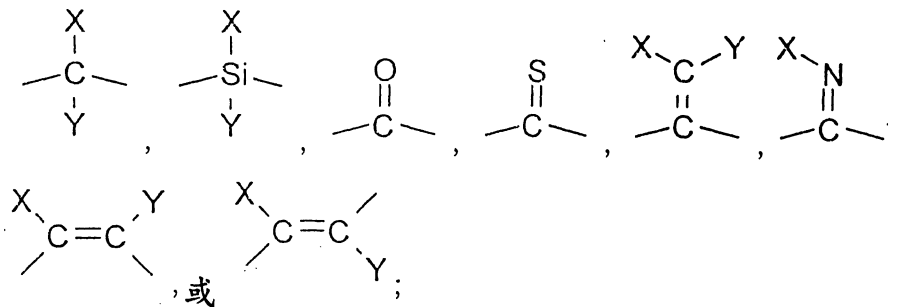


其中：

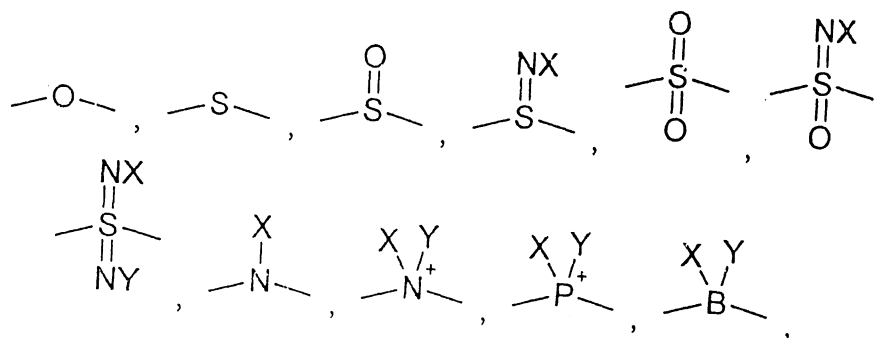
i) n 為 0 至 12 之整數；

ii) 各 L 獨立選自 D、E 或 J 之基，其中：

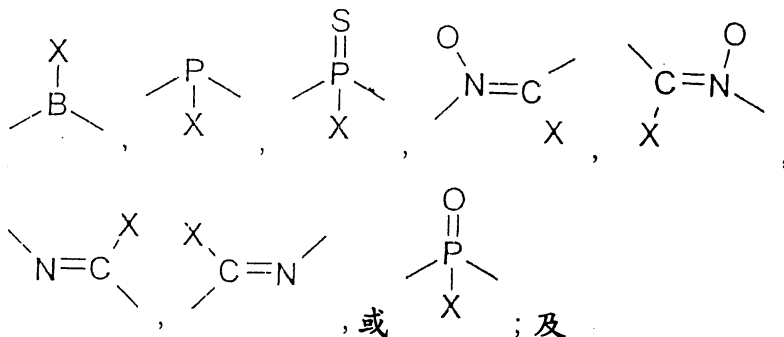
D 為下式：



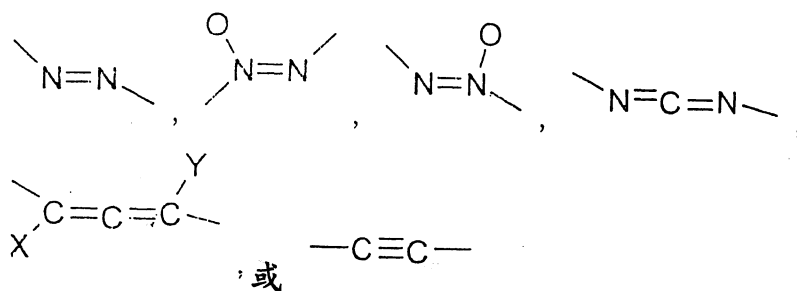
E 為下式：



六、申請專利範圍

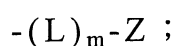


J為下式：



其中：

A) 各X及Y獨立選自下式：



及

B) m為0至8之整數；及

C) 不超過兩個E基彼此相鄰且J基彼此不相鄰；

iii) 各Z獨立選自下列：

A) 氫、鹵素、氰基、硝基、亞硝基、疊氮基、氯酸鹽、溴酸鹽、碘酸鹽、異氰酸根、異氰根、異硫代氰酸根、五氟硫基，或

B) G基，其中G為未取代或經取代；不飽和、部份飽

六、申請專利範圍

和或飽和單環、雙環、三環或稠合；碳環或雜環系統，其中

1)當該環系統含有3或4員雜環時，該雜環含有1個雜原子；

2)當該環系統含有5或更多員雜環或多環雜環時，該雜環或多環雜環含有1至4個雜原子；

3)各雜原子獨立選自N、O及S；

4)取代基數為0至5且各取代基獨立選自X；

2)各化合物中非氫原子總數為50或以下；及

其對映異構物、立體異構物、鹽及其混合物；及

b)包裝材料。

2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中 R^1 為 (C_1-C_{10}) 烷基及 R^2 、 R^3 及 R^4 為氫。

3. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中 R^1 為 (C_1-C_4) 烷基及 R^2 、 R^3 及 R^4 為氫。

4. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中 R^1 為甲基及 R^2 、 R^3 及 R^4 為氫。

5. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中包裝材料為紙板容器、塑膠容器、木盒、紙袋、蠟包衣膜、塗覆紙、塑膠膜或黏著劑。

6. 如申請專利範圍第5項之組合物，其中塑膠膜為聚乙烯、乙烯基乙酸乙酯、聚乙烯醇或聚苯乙烯。

7. 一種抑制植物中乙烯反應之方法，包括使植物包封於併有如申請專利範圍第1項之組合物之包裝中之步驟。

六、申請專利範圍

8. 一種延長植物壽命之方法，包括使植物包封於併有如申請專利範圍第1項之組合物之包裝中之步驟。
9. 一種對植物輸送環丙烯化合物之方法，包括使植物包封於如申請專利範圍第1項之組合物中之步驟。
10. 一種製造物件，包括如申請專利範圍第1項之組合物包封於水不可滲透之容器中。