

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 7/08

C07C 13/36

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96112036.3

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1066736C

[22] 申请日 1996.11.5 [24] 颁证日 2001.3.1
[21] 申请号 96112036.3
[30] 优先权
[32] 1995.11.7 [33] IT [31] 002284A/1995
[73] 专利权人 恩尼彻姆公司
地址 意大利米兰
[72] 发明人 P·比亚吉尼 G·鲁格里 R·桑蒂
G·伯索蒂 V·班泽
[56] 参考文献
EP628566A1 1994.12.24 C07F7/08
WO9506071 1995.3.2 C07F7/08
审查员 张轶东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 桥接的环戊二烯基衍生物和它们的制备方法

[57] 摘要

具有以下通式 (I) 的桥接的环戊二烯基衍生物:

A-X-B (I)

其中

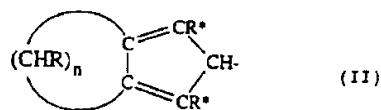
1) A 是具有以下通式 (II) 的单官能化烃基

2) -X- 是在 A 和 B 之间的桥接基并由选自亚烷基、亚硅烷基、烷基取代的亚硅碳烷基、亚硅氧烷硅烷基的双官能度基团组成;

3) B 是选自以下基团的单官能度烃基;

(e) 以上定义的 A 基团中的任何一个;

(F) 环戊二烯基。



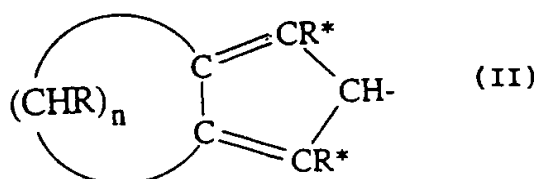
权 利 要 求 书

1. 具有以下通式 (I) 的桥接的环戊二烯基衍生物:



其中

1) A 是具有以下通式 (II) 的单官能化烃基



其中 R 和 R^{*}选自:

--H,

--具有 1-3 个碳原子的单官能度烷基,

--单官能度的烷基芳基或芳基, 前提条件是:

不同于 H 的 R 的数目不超过 2; 和

至少一个 R^{*}是 H;

2) n 是整数 3-10;

3) -X-是在 A 和 B 之间的桥接基并由选自以下基团的双官能度基团组成:

a) 直链的、支链的或环状的 C₂-C₂₀ 亚烷基;

b) 具有 1-2 个硅原子的烷基或芳基取代的亚硅烷基;

c) 烷基取代的亚硅碳烷基;

4) B 是选自以下基团的单官能度烃基:

(e) 以上定义的 A 基团中的任何一个;

(f) 环戊二烯基。

2. 根据权利要求 1 的环戊二烯基衍生物, 其中所有的 R = H, R^{*}是选自 H 和 CH₃。

3. 根据权利要求 1 的环戊二烯基衍生物, 其中 n 是选自 3, 4, 5, 6, 10。

4. 根据权利要求 1 的环戊二烯基衍生物, 其中 $R = R^* = H$ 和 n 是选自 5, 6 和 10.

5. 根据权利要求 1 的环戊二烯基衍生物, 其中 $-X-$ 是选自直链或支链亚烷基衍生物和二烷基亚硅烷基.

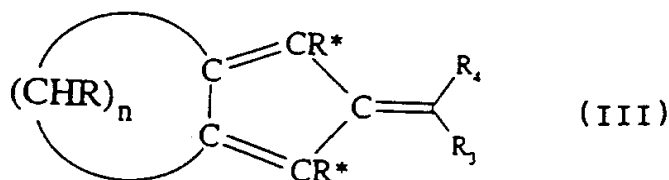
6. 根据权利要求 5 的环戊二烯基衍生物, 其中 $-X-$ 是选自亚乙基, 亚异丙基和二甲基亚硅烷基.

7. 根据权利要求 1 的环戊二烯基衍生物, 其中 B 是单官能度环戊二烯基(f), 该(f)选自环戊二烯基, 茚基, 芴基和相关的烷基、芳基、三烷基甲硅烷基取代的衍生物.

8. 根据权利要求 7 的环戊二烯基衍生物, 其中 B 是选自环戊二烯基、茚基和芴基的单官能度环戊二烯基(f).

9. 一种制备具有通式 $A-X-B$ 的化合物的方法, 其中 A 和 B 具有以上定义和 $-X-$ 是 R_3-C-R_4 类型的基团, 其中 R_3 和 R_4 是选自单官能度 C_1-C_5 烷基, 苯基, 或 R_3 和 R_4 连接在一起形成 C_4-C_5 亚烷基, 它包括以下步骤:

i) 在具有以上所定义的通式 $A-H$ 的烃和具有通式 R_3-CO-R_4 的酮之间进行缩合反应, 得到具有通式 (III) 的富烯:



ii) 将烃 BH 加成到在步骤(i)中获得的式 (III) 富烯化合物, 以上烃 BH 是选自对应于权利要求 1 中定义的单官能度烃基(e)和(f)的烃类中的任何一种.

10. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于:

步骤(i)在碱性环境中进行;

步骤(ii)通过如下来进行: 制备烃 BH 的阴离子和随后让该阴离子与在步骤(i)中获得的产物 (III) 发生相互作用.

11. 根据权利要求 10 的方法, 其特征在于, 所用碱为叔醇的醇化物.

12. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, 所用的叔醇的醇化物为叔丁醇钾。

13. 根据权利要求 9 的方法, 其中 R^* 选自 H 和 CH_3 , $R = H$, $R_3 = R_4 = CH_3$ 或 C_6H_5 , n 选自 3, 4, 5, 6, 10。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中具有通式 R_3-CO-R_4 的酮是丙酮和 n 是选自 5, 6 和 10。

15. 一种获得具有通式 $A1-X-A1$ 的化合物的方法, 其中 $-X-$ 是二烷基亚硅烷基, 和 $A1$ 基, 相互相同, 是选自以上定义的 A 基团, 该方法包括烃 $A1H$ 与二烷基二卤硅烷按 $A1H$ /二烷基二卤硅烷摩尔比约 2/1 的反应。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中二烷基二卤硅烷是二烷基二氯硅烷。

17. 一种获得具有以下通式 $A1-X-B$ 的化合物的方法, 其中:

$-X-$ 是二烷基亚硅烷基;

$A1$ 是选自以上定义的 A 基团的单官能度烷基;

B 是选自:

-- $A2$, 其中 $A2$ 是以上定义的基团 A 中的任何一种, 前提是它不同于 $A1$,

--环戊二烯基(f),

以上方法分两步进行, 第一步(步骤 a) 包括化合物 $A1H$ 与二烷基二卤硅烷按 $A1/H$ 二烷基二卤硅烷摩尔比约 1/1 的反应; 第二步包括在步骤(a) 中获得的化合物与烃 BH 按基本上与在步骤(a)中获得的产物等摩尔比的反应。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中二烷基二卤硅烷是二烷基二氯硅烷。

说明书

桥接的环戊二烯基衍生物和它们的制备方法

本发明涉及新型的桥接的环戊二烯基类型化合物和它们的制备方法。

α -烯烃的均聚和共聚合反应的最有用的可溶性催化剂已知是由有双茛基、双茛基类型或混合型(如茛基 环戊二烯基配位体)配位体的锆或钛的配合物组成(P.c. Mohring, N.J. Coville, J. Organomet. Chem. 479, 1, 1994)。

配位体能够是桥接的或非桥接的。尤其就高分子量来说,用桥接的配位体可获得最佳结果,(参见 J.C.W. Chien and D. He, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol.29(1991), PP1585)。

四氢茛基衍生物比相应的不饱和衍生物更有效,尤其在引入共聚单体和第三种单体方面,因而目前属于最广泛选择的催化剂。

然而,有一个问题,尽管茛基和茛基类型的配位体易获得,但相应的四氢茛基衍生物是由锆配合物的直接氢化获得的,很难化学选择性氢化起始配位体。

有锆的配合物的氢化方法具有各种缺点。事实上,正如几个专家所指出的那样(参见 E. Samuel, Bull. Soc. Chim. Fr, 3548,1966 和 S. Collins 等人, J. Organometallic Chem., 342, 21, 1988),在进行这一氢化方法时有许多困难,归因于低产率和/或激烈的条件。还有,锆的茛基配合物的氢化方法产生两种相同的四氢茛基类型的配位体;事实上不可能用这一方法获得有一个四氢茛基和一个茛基配位体的非对称配合物。

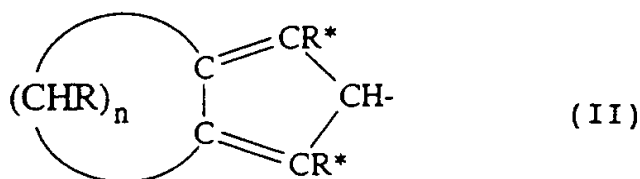
现已发现新型的桥接环戊二烯基衍生物,它们克服了上述缺点,是由于这样的事实:由于它们结构上的原因,它们不需要上述氢化步骤。

据此,本发明涉及具有以下通式(I)的环戊二烯基的桥接衍生物:



其中

1) A 是具有以下通式(II)的单官能化烃基



其中 R 和 R^{*} 选自:

--H,

--具有 1 - 3 个碳原子的单官能度烷基,

--单官能度的烷基芳基或芳基, 前提条件是:

--不同于 H 的 R 的数目不超过 2;

--至少一个 R^{*} 是 H;

优选地, 所有 R = H 和 R^{*} 是选自 H 和 CH₃;

2) n 是整数 2 - 20, 并优选地选自 3, 4, 5, 6, 10;

3) -X-是在 A 和 B 之间的桥接基和由选自以下基团的双官能度基团组成:

a) 直链的, 支链的或环状的 C₂-C₂₀ 亚烷基;

b) 具有 1 - 2 个硅原子的、烷基或芳基取代的亚硅烷基;

c) 烷基取代的亚硅碳烷基 (silalkylene);

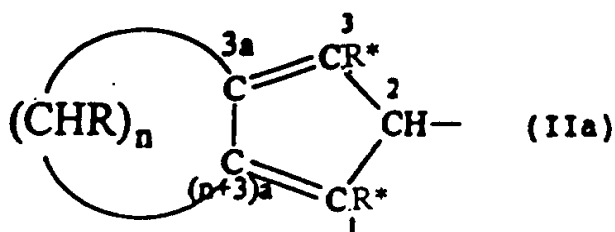
d) 亚硅氧烷硅烷基 (siloxasilanylene) 或-Si(R₁)₂-O-Si(R₂)₂- 四烷基或四芳基取代;

4) B 是选自以下基团的单官能度烃基:

(e) 以上定义的 A 基团中的任何一个;

(f) 环戊二烯基。

基团 A 是单官能度环戊二烯基, 它的相对应的烃类(下面简单称作 AH)已描述在待审查的专利申请 IT-A-MI 95A 002707。两 R^{*} = H 的烃 AH 的典型实例在表 1 中指定。通过使用 Beilstein Institute - Beilstein Information System 的 Autonom 程序获得以上烃类的名称并且碳原子数与通式(IIa)中一样:



在一实施方案中，烃类 AH，和因而相应的单官能度烃基 A，选自：

- 2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环($R^* = R = H$ 和 $n = 5$),
- 4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯($R^* = R = H$ 和 $n = 6$),
- 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二碳烯($R^* = R = H$ 和 $n = 10$),
- 1-甲基-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二碳烯($R^* = CH_3$, $R = H$ 和 $n = 10$).

在一个实施方案中，-X-是直链、支链或环状的具有 2 - 20 个碳原子的亚烷基。直链-X-的典型实例是亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚戊基，亚己基。支链-X-的典型实例是亚异丙基(CH_3-C-CH_3)，亚异丁基($CH_3-C-C_2H_5$)，3-亚戊基($C_2H_5-C-C_2H_5$)，二苯基亚甲基($C_6H_5-C-C_6H_5$)。环状亚烷基-X-的典型实例是亚环丁基，亚环戊基和亚环己基。

在另一实施方案中，-X-是具有 1 - 2 个硅原子的、烷基或芳基取代的亚硅烷基，例如二甲基亚硅烷基，或 $-Si(CH_3)_2-$ ，二乙基亚硅烷基，四甲基二亚硅烷基，或 $-Si(CH_3)_2-Si(CH_3)_2-$ ，二甲基二乙基二亚硅烷基，优选二甲基亚硅烷基。

在实施方案的另一种形式中，-X-基团由硅-碳序列组成，即烷基取代的亚硅碳烷基，例如 $-Si(R')_2-C(R'')_2-$ ，其中 R' 是低级烷基和 R'' 是氢或低级烷基。亚硅碳烷基的典型实例是：

- 1-硅杂-1,1-二甲基亚乙基，
- 2-硅杂-2,2-二甲基亚丙基，
- 1,3-二硅杂-1,1,3,3-四甲基亚丙基。

在另一实施方案中，基团 X 是四烷基或四芳基取代的硅氧烷基亚硅烷基，即 $-Si(R_1)_2-O-Si(R_2)_2-$ ，其中 R_1 和 R_2 相同或不同，可以是烷基或芳基。

在优选的实施方案中，-X-是选自直链或支链亚烷基衍生物和二烷基亚硅烷基，甚至更优选地，它选自亚乙基、亚异丙基和二甲基亚硅烷基。

至于 B，这是选自以下基团的单官能度烃基：

(e)以上所定义的 A 基团的任何一种，

(f)环戊二烯基。

当 B 等同于以上所定义的 A 衍生物中任何一种时，具有通式(I)的产物由两个相同或不同的、从桥基-X-连接于各自的 2 位的环戊二烯基 A 衍生物组成。

我们称这些结构为 A-X-A'，其中 A 和 A'可以相同或不同，都具有通式(II)，需要说明的是，在桥接产物 A-X-A'中，环戊二烯基环的双键能够在 3,3a-和 1,(n+3)a-位或在 1,2-和 3a,(n+3)a-位被取代，其中 n 具有以上的定义和在通式(IIa)中给出的位数是从上述 Autonom 程序获得的。

其中 A'与 A 相同或不同的 A-X-A'结构的典型实例在表 2a，2b，2c，2d 中指定。

当 B 不属于具有通式(II)的烃基时，B 是单官能度环戊二烯基(f)，该(f)选自环戊二烯基，茚基，芴基和相关的烷基、芳基、三烷基甲硅烷基取代的衍生物；优选地，(f)是选自环戊二烯基，茚基和芴基。为简便起见，我们称这些化合物为 A-X-C。

应该注意的是，正如以上对于 A-X-A'产物所说明的，在桥接产物 A-X-C 中，烃基 A 的环戊二烯基环的双键能够在 3,3a-和 1,(n+3)a-位或在 1,2-和 3a,(n+3)a-位被取代，其中 n 具有以上的定义和在通式 IIa 中给出的位数是从上述 Autonom 程序获得的。我们称对应于单官能度环戊二烯基(f)的烃类为 FH。

连接于以上环戊二烯基衍生物(f)的桥基-X-的连接点是通常在已知技术中获得的那些。例如，茚在 1 位被连接于桥基-X-和芴仅仅连接于 5-员环 (5-term cycle)的非稠合位。

表 3a-3d 提供了 A-X-C 类型结构的实例，其中 C 是单官能度环戊二烯基(f)的任何一种。

本发明的再一目的涉及具有通式(I)的化合物的制备方法，其中-X-选自

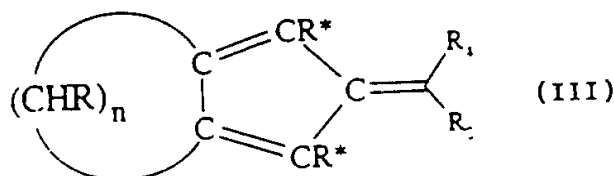
支链或环状亚烷基衍生物和选自二烷基取代的亚硅烷基。

上述化合物是从所定义的烃类 A-H(即从对应于具有式 IIa 的基团 A 的烃类)开始和使用一种方法(该方法根据-X-的结构来改变)来制备的。

当-X-是 R_3-C-R_4 类型的二官能度衍生物, 其中 R_3 和 R_4 是选自单官能度 C_1-C_5 烷基, 苯基, 或 R_3 和 R_4 连接在一起形成 C_4-C_5 亚烷基, 该分两步进行。

据此, 本发明涉及具有通式 A-X-B 的化合物的制备方法, 其中 A 和 B 具有以上定义和-X-是 R_3-C-R_4 类型的基团, 其中 R_3 和 R_4 具有以上意义, 它包括以下步骤:

i) 在具有以上所定义的通式 A-H 的化合物和具有通式 R_3-CO-R_4 的酮之间进行缩合反应, 得到具有通式(III)的富烯:



ii) 烃 BH 加成到在步骤(i)中获得的富烯化合物, 以上烃 BH 是选自烃类 AH 和以上定义的 FH 中的任何一种。

上述反应的步骤(i)在碱性环境中进行, 优选使用叔醇的醇化物, 甚至更优选使用叔丁醇钾。

上述反应的步骤(ii)优选通过如下来进行: 制备烃 BH 的阴离子和随后让该阴离子与在步骤(i)中获得的产物(III)发生相互作用。

应该指出的是, 上述方法使得这样的化合物的制备成为可能, 其中-X-形成了在基团 A(总是在 2 位)和环戊二烯基 B(在已知技术所规定的位置)之间的桥基。

本发明的又一目的涉及具有通式(III)的富烯类型的中间体, 其中 n , R , R' , R_3 和 R_4 具有以上定义; 优选地, $R = H$, R' 选自 H 和 CH_3 , $R_3 = R_4 = CH_3$ 或 C_6H_5 , n 选自 3, 4, 5, 6, 10。

本发明的另一目的涉及获得通式 A1-X-A1 的化合物的方法, 其中 X 是

二烷基亚硅烷基，和 A1 基相互相同，是选自以上定义的 A 基团，该方法包括烃 A1H 与二烷基二卤硅烷(优选二烷基二氯硅烷)按 A1H/二烷基二卤硅烷摩尔比约 2/1 的反应。

在一优选的实施方案中，该方法是通过如下进行的：通过制备烃 A1H 的阴离子，优选使用烷基锂，和让如此制备的阴离子与二卤硅烷发生相互作用。

本发明的再一目的涉及获得通式 A1-X-B 的化合物的方法，其中：

-X-是二烷基亚硅烷基；

A1 是选自以上定义的 A 基团的单官能度烷基；

B 是选自：

--A2，其中 A2 是以上定义的基团 A 中的任何一种，前提是它不同于 A1，

--环戊二烯基(f)，

以上方法分两步进行，第一步(步骤 a)包括化合物 A1H 与二烷基二卤硅烷(优选二烷基二氯硅烷)按 A1H/二烷基二卤硅烷摩尔比约 1/1 的反应；第二步包括在步骤(a)中获得的化合物与烃 BH 按基本上与在步骤(a)中获得的产物等摩尔比的反应。

在一优选的实施方案中，该方法如下进行：制备烃 A1H 的阴离子，优选使用烷基锂，和随后，在第一步中，上述阴离子与二卤硅烷基本上按 1/1 的摩尔比进行反应。在第二步中，制备烃 BH 的阴离子，优选使用烷基锂，和以上阴离子与在第一步获得的化合物按摩尔比约 1/1 进行反应。

下面的实施例是为了更好地说明本发明。

实施例 1 - 双(2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环-2-基)二甲基硅烷的合成

在室温下将 12ml 的正丁基锂在己烷中的 2.5M 溶液加入到一种在 100ml THF 中含有 4.1g(0.03 摩尔)2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环(按照在同一申请人的 IT-A-MI 95A 002707 的待审查专利申请中描述的方法制得)的溶液中。这是一个放热反应，形成白色固体。混合物在搅拌下放置 2 小时，然后冷却至 -70 °C 和经约 20 分钟的时间加入 1.93g(0.015 摩尔)二甲基二氯硅烷。在整夜中任温度上升，最终获得一黄色溶液。

在蒸发溶剂之后，产物通过用石油醚洗脱，在硅胶柱上提纯。

所获得的产物被起始二烯烃污染，通过在机械真空下保持该级分 24 小时而将二烯烃除去。

获得 2.2g 产物(45%收率)，经 NMR 和 GC 分析表明它是纯净的。

^1H - NMR 谱(CDCl_3 ，相对于 TMS 的 ppm)如下： 6.03(bs, 4H), 3.07(bs, 2H), 2.50(m, 8H), 1.90 - 1.50(bs, 12H), -0.2(s, 6H)。

实施例 2 - 2-[1H-茛-1-基]-1-甲基-乙基]-1,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环的合成。

在 10ml MeOH 和 10ml 丙酮中制备 4.5g(0.033 摩尔)2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环和 0.3g 叔丁醇钾的溶液。以上溶液在回流温度下保持 20 小时，在这段时间结束后，再加入 2.7g 的叔丁醇钾。混合物在回流温度再保持 25 小时，在这段时间结束后将混合物倾入水中并用乙醚萃取。

在中和和脱水之后，蒸发乙醚萃取液，残余物通过在硅胶柱上用石油醚洗脱来提纯。

获得 3.8g 黄色固体形式的富烯衍生物 2-亚异丙基-2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环(66%收率)。这一化合物的 ^1H - NMR 谱(CDCl_3 ，相对于 TMS 的 ppm)如下： 6.13(s, 2H), 2.47(m, 4H), 2.09(s, 6H), 1.64(m, 6H)。

制备茛(4.0g, 0.034 摩尔)的醚溶液(100ml)。添加 12ml 的丁基锂在己烷中的 2.5M 溶液，混合物在搅拌下保持 3 小时。

然后将富烯衍生物加入到以上溶液，冷却至 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 。任温度上升和混合物在搅拌下保持 48 小时。

然后让反应混合物在水中水解并用乙醚萃取，在蒸发之后，得到一种固体，在硅胶柱上用作为洗脱液的石油醚加以提纯。

获得 4.5g 的产物(74%收率)。

它的 ^1H - NMR 谱(CDCl_3 ，相对于 TMS 的 ppm)如下： 7.4-7.0(m, 4H), 6.8(dd, 1H), 6.45(dd, 1H), 5.95(s, 1H), 3.60(bs, 1H), 3.10(bs, 2H), 2.40(m, 6H), 1.23(s, 3H), 0.94(s, 3H)。

实施例 3 - 双(十氢环戊二烯并环十二烯-2-基) 二甲基硅烷的合成。

将 22ml 的在己烷中的 2.5M BuLi 溶液加入到 11g 的 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯(按照在同一申请人的 IT-A-MI 95A 002707 的待审查专利申请中描述的方法制得)在 100ml 戊烷中的溶液中。混合物在搅拌下过夜, 所获得的固体经过滤和干燥, 获得 9.0g 相应的锂盐。

在 THF(100ml)中制备 3.4g(0.16 摩尔)以上锂盐的溶液。

在 -70 °C 下经约 20 分钟, 向在 THF 中的这一溶液添加 1.0g(0.008 摩尔)的二甲基二氯硅烷。在整夜中任温度上升, 最终获得黄色溶液。

在溶剂蒸发之后, 添加乙醚, 混合物用稀盐酸水解。乙醚萃取液被洗涤至中性, 干燥和蒸发。残余物在硅胶柱上用石油醚洗脱加以提纯。

获得 2.2g(62%收率)的产物, 经 NMR 分析证明是双(4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 - 十氢 - 2H - 环戊二烯并环十二烯-2-基) 二甲基硅烷的混合物。¹H - NMR(CDCl₃, 相对于 TMS 的 ppm): 6.62(s), 6.39(bs), 6.21(bs), 6.12(bs), 3.23(m), 2.91(s), 2.35(m), 1.88-0.84(m), 0.08(bs), -0.21(bs)。

¹³C - NMR(CDCl₃, 相对于 TMS 的 ppm): 153.35, 146.07, 146.02, 141.49, 141.04, 138.44, 132.29, 132.01, 127.09, 125.09, 124.89, 121.46, 61.37, 46.25, 39.49, 32.30, 30.96, 30.76, 28.94, 28.90, 24.30。

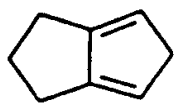
实施例 4 - 1,2-双-(1-甲基-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2-H-环戊二烯并环十二烯-2-基)-二甲基硅烷的合成。

将 28ml($70 \cdot 10^{-3}$ 摩尔)BuLi 在己烷中的溶液加入到已用 100ml 戊烷稀释的 15.1g($69.2 \cdot 10^{-3}$ 摩尔) 1-甲基-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯(按照在 IT-A-MI 95A 002707 中的实施例 4 制得)。混合物搅拌过夜, 然后过滤。分离固体并干燥: 获得 12g 的相应的锂盐。

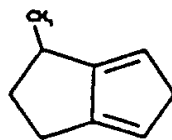
向 5.6g($25.7 \cdot 10^{-3}$ 摩尔)的以上锂盐(已溶于 100ml 无水 THF 并冷却至 -70 °C)中加入 1.7g($13.2 \cdot 10^{-3}$ 摩尔)二氯硅烷; 在一夜的时间内让温度升高

至 20 ℃，在蒸发溶剂后添加乙醚，反应混合物用稀 HCl 水解。有机相被洗涤至中性，干燥和蒸发。残余物在硅胶柱上用石油醚洗脱加以提纯。

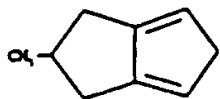
获得 3.5g(55%收率)的 1,2-双-(1-甲基-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2-H-环戊二烯并环十二烯-2-基)-二甲基硅烷。



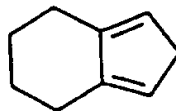
1,2,3,5-四氢-并环戊二烯



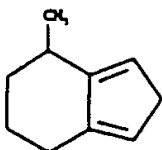
1-甲基-1,2,3,5-四氢-并环戊二烯



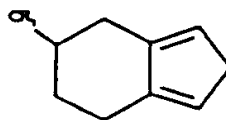
2-甲基-1,2,3,5-四氢-并环戊二烯



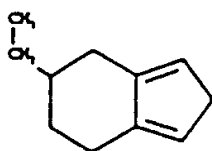
4,5,6,7-四氢-2H-茚



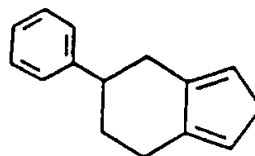
7-甲基-4,5,6,7-四氢-2H-茚



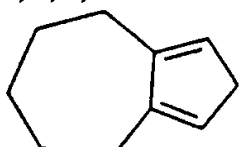
6-甲基-4,5,6,7-四氢-2H-茚



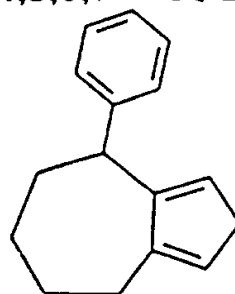
6-乙基-4,5,6,7-四氢-2H-茚



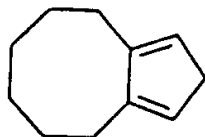
6-苯基-4,5,6,7-四氢-2H-茚



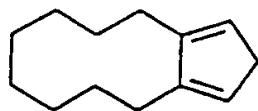
2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



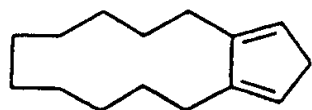
8-苯基-2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环



4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯

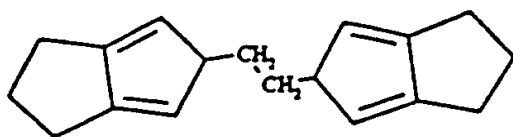


4,5,6,7,8,9,10,11-八氢-2H-环戊二烯并环癸烯

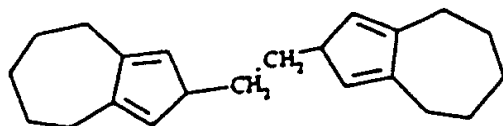


4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯

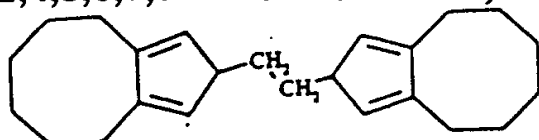
表 1.



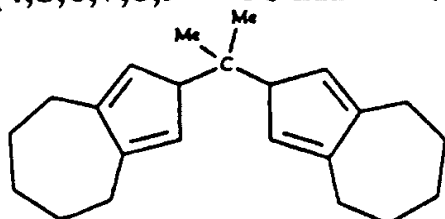
1,2-双-(2,4,5,6-四氢并环戊二烯-2-基)乙烷



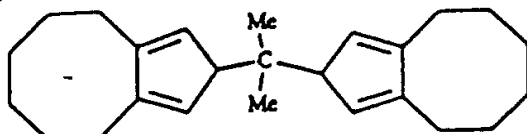
1,2-双-(2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环-2-基)乙烷



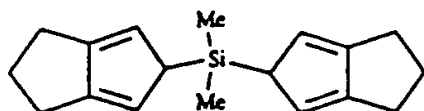
1,2-双-(4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯-2-基)乙烷



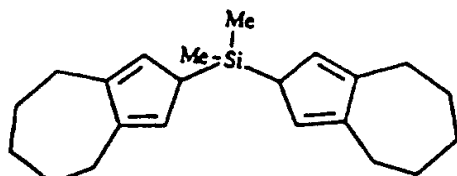
1,1-双-(2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环-2-基)-1-甲基-乙烷



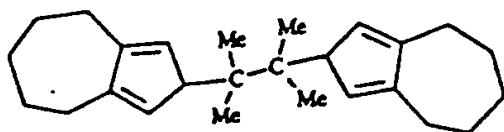
1,1-双-(4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯-2-基)-1-甲基-乙烷



双-(2,4,5,6-四氢并环戊二烯-2-基)二甲基硅烷

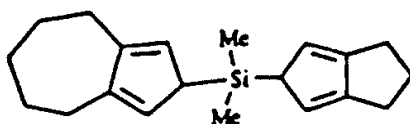


双-(2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环-2-基)二甲基硅烷

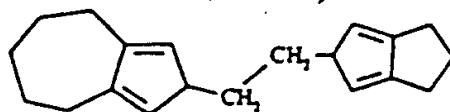


1,2-双-[1,1,2-三甲基-(2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环-2-基)]丙烷

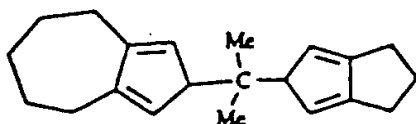
表 2a



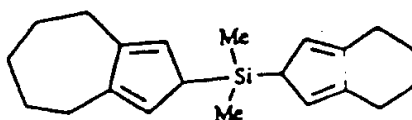
2-[二甲基-(2,4,5,6-四氢-并环戊二烯-2-基)-甲硅烷基]-2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环



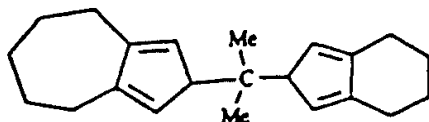
2-[2-(2,4,5,6-四氢-并环戊二烯-2-基)-乙基]-2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环



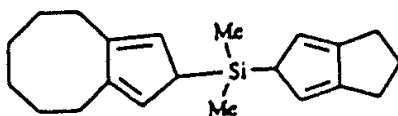
2-[1-甲基-1-(2,4,5,6-四氢-并环戊二烯-2-基)-乙基]-2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环



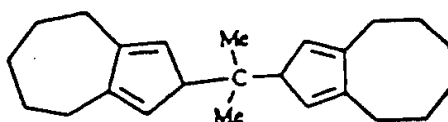
2-[二甲基-(4,5,6,7-四氢-2H-茚-2-基)-甲硅烷基]-2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环



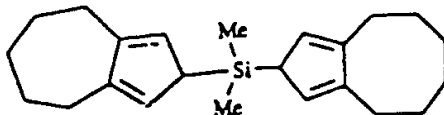
2-[1-甲基-1-(4,5,6,7-四氢-2H-茚-2-基)-乙基]-2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环



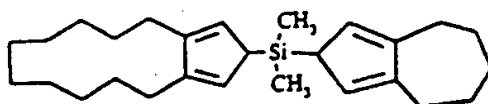
2-[二甲基-(2,4,5,6-四氢-并环戊二烯-2-基)甲硅烷基]-4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯



2-[1-(2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环-2-基)-1-甲基-乙基]-4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯

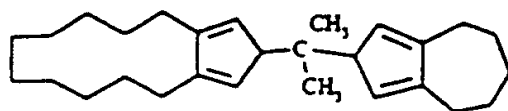


2-[(2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环-2-基)-二甲基-甲硅烷基]-4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯

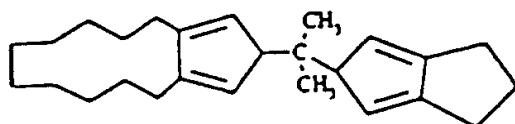


2-[(2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环-2-基)-二甲基-甲硅烷基]-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-

十氢-2H-环戊二烯并环十二烯

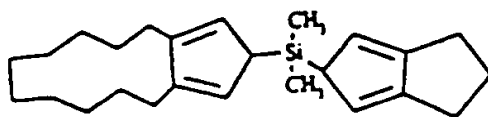


2-[1-(2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环-2-基)-1-甲基-乙基]-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯

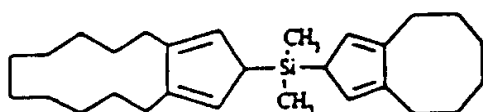


2-[1-甲基-1-(2,4,5,6-四氢-并环戊二烯-2-基)-乙基]-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯

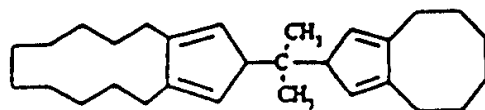
表 2b



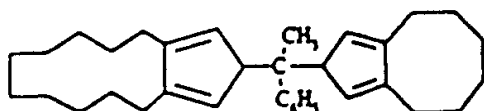
2-[二甲基-(2,4,5,6-四氢-并环戊二烯-2-基)-甲硅烷基]
-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯



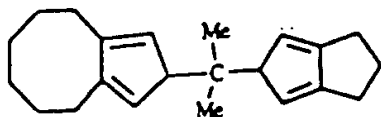
2-[(4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯-2-基)-二甲基-甲硅
烷基]-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯



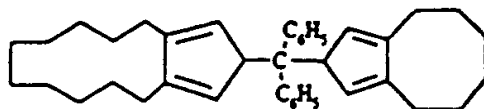
2-[1-(4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯-2-基)-1-甲基-乙
基]-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯



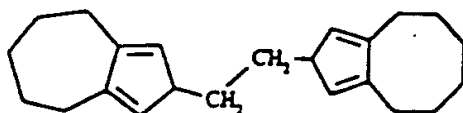
2-[1-(4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯-2-基)-1-苯基-乙
基]-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯



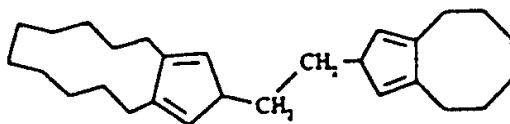
2-[1-甲基-1-(2,4,5,6-四氢-并环戊二烯-2-基)-乙基]-4,5,6,7,8,9-
六氢-2H-环戊二烯并环辛烯



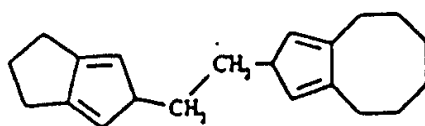
2-[(4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯-2-基)-二苯基
-甲基]-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯



2-[2-(2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环-2-基)-乙基]-4,5,6,7,8,9-
-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯

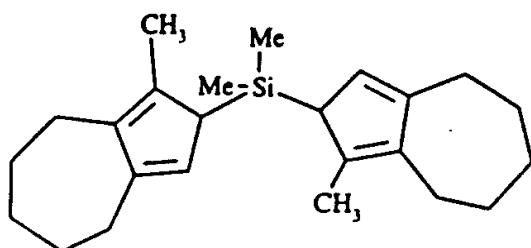


2-[2-(4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯-2-基)-乙基]
-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯

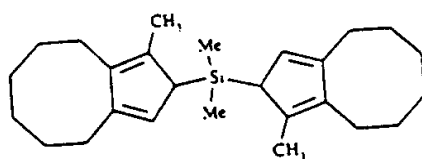


2-[2-(2,4,5,6-四氢-并环戊二烯-2-基)-乙基]-4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并
环辛烯

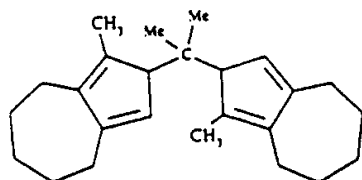
表 2c



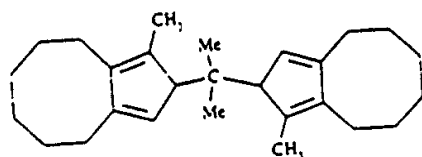
双-(1-甲基-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环-2-基)二甲基硅烷



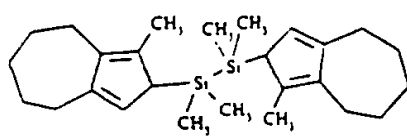
双-(1-甲基-4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯-2-基)二甲基硅烷



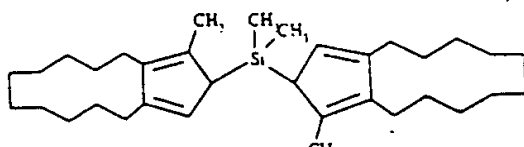
1,1-双-(1-甲基-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环-2-基)-1-甲基-乙烷



1,1-双-(1-甲基-4,5,6,7,8,9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯-2-基)-1-甲基-乙烷

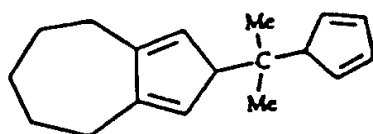


1,2-双-(1-甲基-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环-2-基)四甲基二硅烷

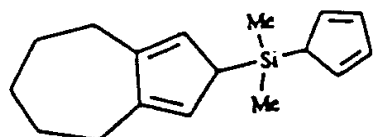


双-(1-甲基-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-2H-环戊二烯并环十二烯-2-基)-二甲基硅烷

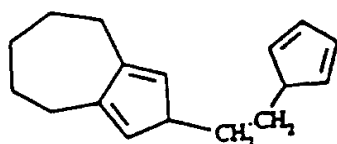
表 2d



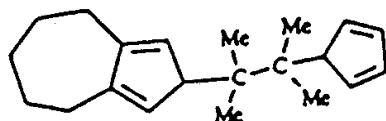
2-(1-环戊-2,4-二烯基-1-甲基-乙基)-2,4,5,6,7,8-六氯甘菊环



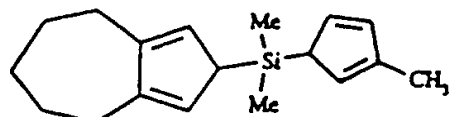
2-(环戊-2,4-二烯基-二甲基-甲硅烷基)-2,4,5,6,7,8-六氯-甘菊环



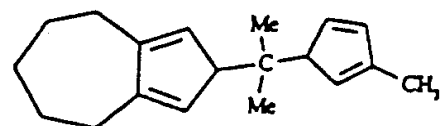
2-(2-环戊-2,4-二烯基-乙基)-2,4,5,6,7,8-六氯甘菊环



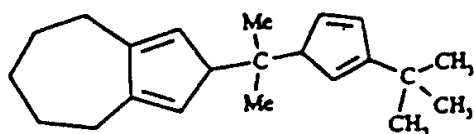
2-(2-环戊-2,4-二烯基-1,1,2-三甲基-丙基)-2,4,5,6,7,8-六氯甘菊环



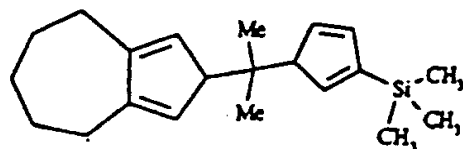
2-[二甲基-(3-甲基-环戊-2,4-二烯基)-甲硅烷基]-2,4,5,6,7,8-六氯甘菊环



2-[1-甲基-1-(3-甲基-环戊-2,4-二烯基)-乙基]-2,4,5,6,7,8-六氯甘菊环

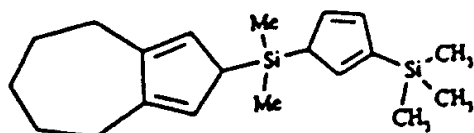


2-[1-(3-叔丁基-环戊-2,4-二烯基)-1-甲基-乙基]-2,4,5,6,7,8-六氯甘菊环

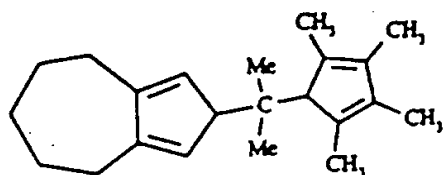


2-[1-(1-甲基-1-(3-三甲基甲硅烷基-环戊-2,4-二烯基)-乙基]-2,4,5,6,7,8-六氢
甘菊环

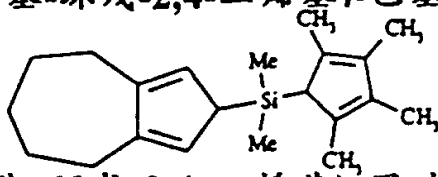
表 3a



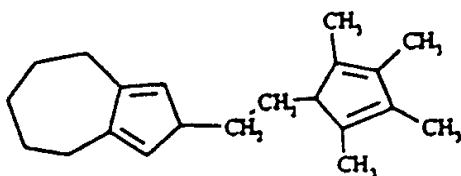
2-[二甲基-(3-三甲基甲硅烷基-环戊-2,4-二烯基)-甲硅烷基]-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



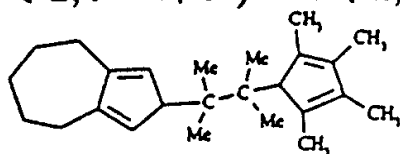
2-[1-甲基-1-(2,3,4,5-四甲基-环戊-2,4-二烯基)-乙基]-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



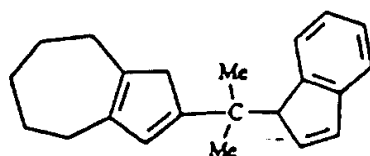
2-[二甲基-(2,3,4,5-四甲基-环戊-2,4-二烯基)-甲硅烷基]-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



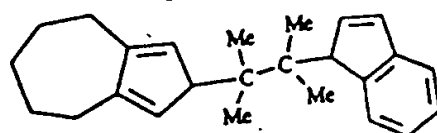
2-[2-(2,3,4,5-四甲基-环戊-2,4-二烯基)-乙基]-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



2-[1,1,2-三甲基-2-(2,3,4,5-四甲基-环戊-2,4-二烯基)-丙基]-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环

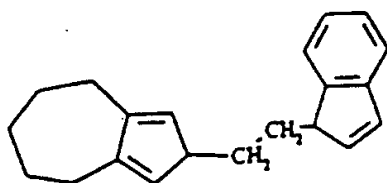


2-[1-(1H-萘-1-基)-1-甲基-乙基]-1,4,5,6,7,8-六氢甘菊环

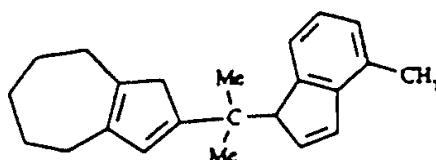


2-[2-(1H-萘-1-基)-1,1,2-三甲基-丙基]-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环

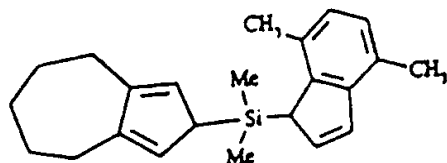
表 3b



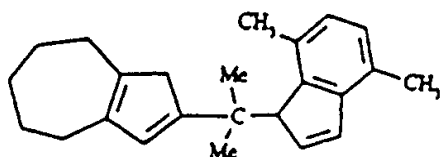
2-[2-(1H-萘-1-基)-乙基]-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



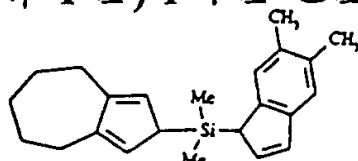
2-[1-甲基-1-(4-甲基-1H-萘-1-基)-乙基]-1,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



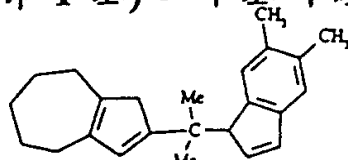
2-[(4,7-二甲基-1H-萘-1-基)-二甲基-甲硅烷基]-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



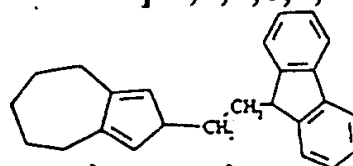
2-[1-(4,7-二甲基-1H-萘-1-基)-1-甲基-乙基]-1,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



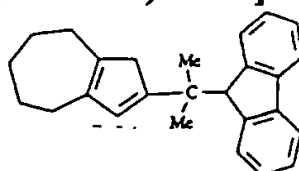
2-[(5,6-二甲基-1H-萘-1-基)-二甲基-甲硅烷基]-2,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



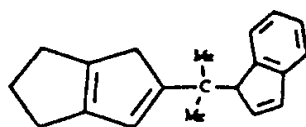
2-[1-(5,6-二甲基-1H-萘-1-基)-1-甲基-乙基]-1,4,5,6,7,8-六氢甘菊环



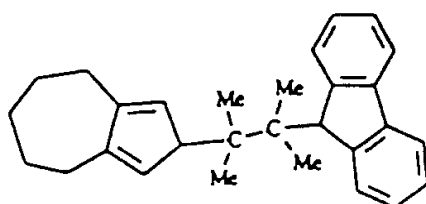
9-[2-(2,4,5,6,7,8-六氢-甘菊环-2-基)-乙基]-9H-萘



9-[1-(3,4,5,6,7,8-六氫-甘菊环-2-基)-1-甲基-乙基]-9H-芴

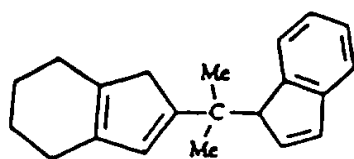


1-[1-甲基-1-(3,4,5,6-四氫-并环戊二烯-2-基)-乙基]-1H-茚

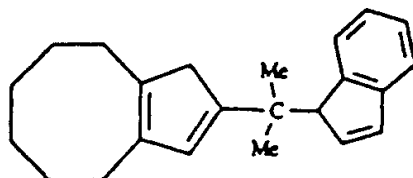


9-[2-(2,4,5,6,7,8-六氫-甘菊环-2-基)-1,1,2-三甲基-丙基]-9H-芴

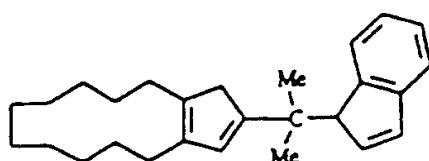
表 3c



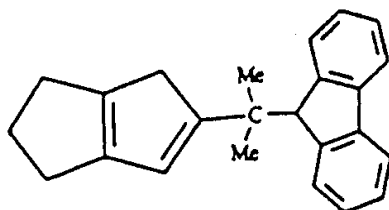
1-[1-甲基-1-(4,5,6,7-四氢-3H-茚-2-基)-乙基]-1H-茚



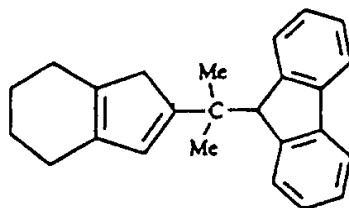
2-[1-(1H-茚-1-基)-1-甲基-乙基]-4,5,6,7,8,9-六氢-1H-环戊二烯并环辛烯



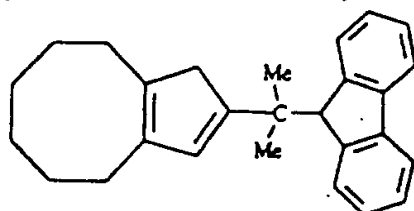
2-[1-(1H-茚-1-基)-1-甲基-乙基]-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-十氢-1H-环戊二烯并环十二烯



9-[1-甲基-1-(3,4,5,6-四氢-并环戊二烯-2-基)-乙基]-9H-芴



9-[1-甲基-1-(4,5,6,7-四氢-3H-茚-2-基)-乙基]-9H-芴



9-[1-(4,5,6,7,8,9-六氢-3H-环戊二烯并环辛烯-2-基)-1-甲基-乙基]-9H-芴

表 3d