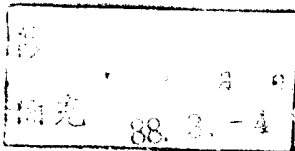


383300

附件 4 : 第 86103655 號專利申請案中文說明書修正頁

民國 88 年 3 月呈



申請日期	86 年 3 月 20 日
案 號	86103655
類 別	C07C 5/02

A4  
C4

383300

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

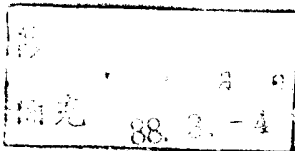
一、發明 名稱	中 文	茚類化合物之製法
	英 文	Process for preparing indenes
二、發明 創作人	姓 名	(1) 詹·魏古尼 Weiguny, Jens (2) 荷傑·柏爾特 Borchert, Holger (3) 魏·丹傑狄森 Dingerdissen, Uwe
	國 籍	(1) 德國                      (2) 德國                      (3) 德國
	住、居所	(1) 德國威特史塔林登路三十六號 Lindenstraße 36, 64331 Weiterstadt, Germany (2) 德國法蘭克福·尤漢沙利街十四號 Johannesallee 14, 65929 Frankfurt, Germany (3) 德國希漢裘翰·林衛格街一號 Linneweg 1, 64342 Seeheim-Jugenheim, Germany
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

383300

附件 4 : 第 86103655 號專利申請案中文說明書修正頁

民國 88 年 3 月呈



申請日期	86 年 3 月 20 日
案 號	86103655
類 別	C07C 5/02

A4  
C4

383300

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	茚類化合物之製法
	英 文	Process for preparing indenes
二、發明 創作人	姓 名	(1) 詹·魏古尼 Weiguny, Jens (2) 荷傑·柏爾特 Borchert, Holger (3) 魏·丹傑狄森 Dingerdissen, Uwe
	國 籍	(1) 德國                      (2) 德國                      (3) 德國
	住、居所	(1) 德國威特史塔林登路三十六號 Lindenstraße 36, 64331 Weiterstadt, Germany (2) 德國法蘭克福·尤漢沙利街十四號 Johannesallee 14, 65929 Frankfurt, Germany (3) 德國希漢裘翰·林衛格街一號 Linneweg 1, 64342 Seeheim-Jugenheim, Germany
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：
IPC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 1996年3月7日 19608814.3 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

本發明係關於一種在氧化物觸媒，尤其是金屬氧化物觸媒的存在下製備蒽類化合物的簡便方法。

蒽類化合物是在二茂金屬絡合物的製造中重要的中間體，其係在二茂金屬絡合物的合成中用作配合基系統 ( EP - A 3 3 6 1 2 8 )。尤其是橋連的對掌異構雙蒽基二茂銻，在烯烴類聚合作用中用作高活性觸媒方面是非常重要的 ( 請參見 EP - A 1 2 9 3 6 8 , EP - A 3 2 1 8 5 2 )。經由改變配合基系統，例如經由取代作用，可以對觸媒性質發揮控制的效果。經由這種方式，可以改變聚合物的產率、莫耳量、立構規整度或熔點至所企求的程度 ( 請參見 New J. Chem. 1 9 9 0 , 1 4 , 4 9 9 ; Organomet. 1 9 9 0 , 9 , 3 0 9 8 ; Angew. Chem. 1 9 9 0 , 1 0 2 , 3 3 9 ; EP - A 3 1 6 1 5 5 ; EP - A 3 5 1 3 9 2 )。

文獻中有提及自相應的蒽滿酮製備經取代之蒽類化合物的方法。在其中一種此類方法中，係首先利用諸如下列的還原劑將蒽滿酮還原成相應的醇：NaBH<sub>4</sub> ( 請參見 J. Med. Chem. 1 9 9 0 , 3 3 , 7 5 8 )，LiAlH<sub>4</sub> ( 請參見 Bull. Soc. Chim. Fr. 1 9 7 3 , 1 1 , 3 0 9 2 ) 或 KBH<sub>4</sub> ( 請參見 J. Med. Chem. 1 9 9 1 , 3 4 , 9 1 9 )。此項還原作用也可利用 Meerwein-Ponndorf-Verley 的方法以 Al(i-Pr)<sub>3</sub> 來進行 ( 請參見 Bull. Soc. Chim. Fr. 1 9 7 1 , 1 3 5 1 )。在某些情況中，也可在瑞尼 ( Raney ) 鎳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 2 )

觸媒上以氫進行氫化作用。然而，舉例而言，2-甲基茛就完全無法反應（請參見 Houben Weyl 4 / 1 c p. 205）。然後，在第二步驟中經由去除水而將該醇轉化為茛。進行此項步驟需要酸性觸媒諸如乙酸（請參見 J. Org. Chem. 1992, 57, 2）、對甲苯磺酸（請參見 Organomet. 1990, 9, 3098）、HCl（請參見 Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1351）、 $H_2SO_4$ （請參見 Synlett 1991, 9, 642）或  $KHSO_4$ （請參見 Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 11, 3092）。也可使用脫水劑諸如  $P_2O_5$ （請參見 J. Med. Chem. 1991, 34, 919）來代替酸性觸媒。

在另一種方法中，係在醇鈉存在下利用聯氨進行的 Wolff-Kizner 還原作用將茛滿酮轉化為相應的茛滿。然後在第二步驟中利用 2,3-二氯-5,6-二氫基-對苯醌（DDQ）將該茛滿脫氫成茛（請參見 J. Org. Chem. 1990, 55, 756）。

這些先前技藝方法的缺點在於涉及兩個階段，因此非常的麻煩費工。再者，第一種提到的方法使用過量的昂貴試劑諸如  $NaBH_4$  或  $LiAlH_4$ ，又會因而造成大量產生的廢棄物。隨後的脫水作用則會為下述問題所妨礙：因為高溫及使用酸性觸媒的結果，可能會發生聚合作用；還有就是必需使用脫水劑。在所提及之第二種方法中，係使用有毒性的聯氨來進行還原作用，而且使用等莫耳量之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 五、發明說明 ( 3 )

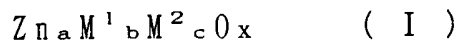
有毒性且昂貴的 D D Q 來進行脫氫作用。

因此本發明的目的在於找出一種可以避免前述先前技藝習知缺點的蒞類化合物製法。

現已令人驚異地發現到，利用氧化物觸媒可以在一個反應步驟中以氫將蒞滿酮類轉化為蒞類化合物。

因此，本發明提供一種蒞類化合物的製法，其係在包含一或多種氧化物（較佳為金屬氧化物）的觸媒存在下令蒞滿酮與氫反應。

較佳的氧化物為周期表中第 I a、I I a、I I I a、I V a、V a、V I a、I b、I I b、I I I b、I V b、V b、V I b、V I I b 及 V I I I 族元素的氧化物，或鑷系元素的氧化物。較為理想的觸媒為氧化物，尤其是下式 ( I ) 的金屬氧化物



其中  $M^1$  為至少一種選自鋁、銦、鈦及矽的元素且  $M^2$  為至少一種選自下列的元素：鎘、銅、銀、鎳、鈷、鐵、鎂、銻、鉬、鉍、銻、鎢、釩、鈮、鈳、鉍、鉑、銻、錫、鉛、鉍、硒、鎳、銻、銻、砷、碲或鑷系元素，

a 為 1，b 為 0 至 2.0，較佳為 0.01 至 2.0，更佳為 0.1 至 1.0，且 c 為 0 至 3，較佳為 0.01 至 2，且 x 具有根據化學計量學及金屬 Zn、 $M^1$  及  $M^2$  之氧化態所得之值。

## 五、發明說明 ( 4 )

a、b、c 及 x 表示各元素的原子比率。a、b、c 及 x 可具有相同或不同的數值。式 ( I ) 氧化物的實例有  $ZnO$ 、 $Zn_aAl_bO_x$ 、 $Zn_aAl_bCo_cO_x$ 、 $Zn_aAl_bNi_cO_x$ 、 $Zn_aAl_bCe_cO_x$ 、 $Zn_a(AlSi)_bO_x$ 、 $Zn_a(AlTi)_bO_x$ 、 $Zn_a(AlZr)_bO_x$ ，其中較佳為  $a = 1$ ， $1 \leq b \leq 3$ ， $0.01 \leq c \leq 0.1$  且 x 為根據化學計量學及該等金屬之氧化態所得之值。

在本發明另一種較佳體系中，可使用下式 ( II ) 之氧化物替代式 ( I ) 的氧化物



其係尖晶石化合物類的複合氧化物 (請參見 Chemieder Elemente, N. N. Greenwood, A. Earnshaw, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, A. F. Holleman, N. Wiberg, de Gruyter, Berlin, 1985)。在式 ( II ) 中， $M^3$  和  $M^4$  可以是元素周期表中任何所企求的元素， $M^3$  係氧化態為 I、II 或 III 的元素且  $M^4$  是氧化態為 II、III 或 VI 的元素。較為理想的是，若  $M^3$  為氧化態 I 的元素，則  $M^4$  具有氧化態 VI；若  $M^3$  為氧化態 II 的元素，則  $M^4$  具有氧化態 IV；且，若  $M^3$  為氧化態 III 的元素，則  $M^4$  具有氧化態 II。 $M^3$  和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 5 )

$M^4$  也可為相同的元素，只要其能在適當且不同的氧化態下存在。式 ( I I ) 氧化物的實例有  $Al_2ZnO_4$ 、 $Al_2CoO_4$ 、 $Al_2MnO_4$ 、 $Al_2FeO_4$ 、 $Al_2NiO_4$  及  $Cr_2FeO_4$ 。

本發明中所使用的觸媒可經由將支持物及成形物體浸漬或共沉澱，且隨後予以乾燥及鍛燒而製得。另一種可行的方法是直接鍛燒適當的金屬化合物，例如元素  $M^1$  至  $M^4$  的硝酸鹽、乙酸鹽、碳酸鹽或其他鹽類及絡合物。

對浸漬支持物而言，可將元素  $M^1$  至  $M^4$  的化合物溶液施加於支持物上，該支持物較佳為無機物且可由例如下列物質所構成： $SiO_2$ 、 $SiC$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $ZrO_2$ 、鋁矽酸鹽、 $SiN$  或  $TiO_2$ 。適於浸漬的元素  $M^1$  至  $M^4$  的化合物實例為它們的鹵化物、硝酸鹽、硫酸鹽、草酸鹽、羧酸鹽及醇鹽。隨後將經浸漬的支持物於  $100^\circ C$  至  $150^\circ C$  下（較佳為  $130^\circ C$  下）乾燥之，並於  $400 - 1000^\circ C$  下（較佳為  $500$  至  $800^\circ C$  下）予以鍛燒。以此方式製備的觸媒可在被鍛燒而形成丸粒、錠片或押出物之前或之後，藉習用技術進一步地加以處理。

對共沉澱而言，可在適當的 pH 範圍下沉澱元素  $M^1$  至  $M^4$  的適當化合物。在沉澱之後，濾出所產生之氫氧化物，並以適當的溶劑清洗之。在  $100$  至  $150^\circ C$  下（較佳為  $130^\circ C$  下）進行乾燥（可施予或不予抽真空），並於  $400$  至  $1000^\circ C$  下（較佳為  $500$  至  $900^\circ C$  下）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 五、發明說明 ( 6 )

予以鍛燒。以此方式製備的觸媒係成顆粒形式，在將其粉碎成所企求之顆粒大小之後，即可直接用於反應中。

在用於本發明之新穎方法之前，可利用適當的還原劑在 1 0 0 至 8 0 0 °C 下預處理此類觸媒。本發明之新穎方法可在適當的反應器中連續或批式地進行。經證明在 2 0 0 至 6 0 0 °C 下，尤其是 2 5 0 至 4 0 0 °C 下，以及 0 . 1 至 1 0 b a r 壓力下，尤其是大氣壓力下操作較為有利。

本發明之新穎方法可以分子氫進行，該分子氫亦可在反應原位置上製備。另一種可行方法是以惰性氣體諸如氮或氬來稀釋氫。本發明中所用的蒽滿酮可以固體、熔體、液體或在適當溶劑（諸如苯、二甲苯、甲苯或環己烷）中所成之溶液的形式使用。較佳為將該蒽滿酮供入蒸發器中，然後以氣相形式與本發明中所用的觸媒接觸。蒽滿酮對氫的比率較佳為 1 : 1 至 1 : 5 0 0 ，尤以 1 : 2 至 1 : 5 0 為佳。蒽滿酮的進料率較佳為 0 . 0 1 至 2 0 克 / 毫升觸媒 - 小時 ( L H S V : 液體空間時速 ) ，尤以 0 . 2 至 5 克 / 毫升觸媒 - 小時為佳。氫氣的進料率較佳為 5 0 至 5 0 , 0 0 0 小時<sup>-1</sup> ( G H S V : 氣體空間時速 ) ，尤以 1 0 0 至 1 0 , 0 0 0 小時<sup>-1</sup> 為佳。

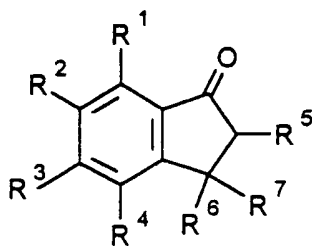
本發明之新穎方法較佳為利用下式 ( I I I ) 之蒽滿酮來進行

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明 ( 7 )



(III)

其中  $R^1$  ,  $R^2$  ,  $R^3$  ,  $R^4$  ,  $R^5$  ,  $R^6$  及  $R^7$  相同或不同且為氫原子, 鹵原子或含  $C_1 - C_{30}$  碳的基團諸如 (  $C_1 - C_{20}$  ) 烷基、(  $C_6 - C_{14}$  ) 芳基、(  $C_1 - C_{10}$  ) 烷氧基、(  $C_2 - C_{10}$  ) 烯基、(  $C_7 - C_{20}$  ) 芳烷基、(  $C_7 - C_{20}$  ) 烷芳基、(  $C_6 - C_{10}$  ) 芳氧基、(  $C_1 - C_{10}$  ) 氟烷基、(  $C_6 - C_{10}$  ) 鹵芳基、(  $C_2 - C_{10}$  ) 炔基或  $-SiR^8_3$  其中  $R^8$  為 (  $C_1 - C_{10}$  ) 烷基, 或是兩個以上的基團  $R^1$  至  $R^7$  可與連接它們的原子形成一或多個經取代或未取代的環。該含  $C_1 - C_{30}$  碳的基團可為雜芳基, 較佳為具 5 或 6 環節者, 其可含有一或多個諸如氮、磷或硫的雜原子。

烷基係為直鏈、環狀或含支鏈的烷基。鹵素為氟、氯、溴或碘, 尤其是氟或氯。雜芳基的實例為噻吩基、呋喃基及吡啶基。

由相鄰之基團  $R^1$  至  $R^7$  所形成的環可為  $R^1$  至  $R^7$  定義中的取代基所取代, 包括所指出之此類基團中的較佳者。

在式 ( I I I ) 中, 較佳為  $R^1$  ,  $R^2$  ,  $R^3$  及  $R^4$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

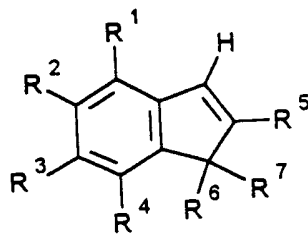
訂

五、發明說明 ( 8 )

相同或不同且為氫原子，( C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ) 芳基或 ( C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ) 烷基，或是基團 R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup>，R<sup>2</sup> 與 R<sup>3</sup> 或 R<sup>3</sup> 與 R<sup>4</sup> 和連接它們的原子形成經取代或未取代之六節的飽和或不飽和碳環，R<sup>5</sup> 為甲基，且 R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 為氫。

由相鄰之取代基 R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> 所形成的飽和或不飽和的五或六節環 ( 碳環 ) 可另帶有取代基，較佳為 ( C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ) 烷基。

本發明之新穎方法較佳為用來製備下式 ( I V ) 的蒽或其異構物 ( V a ) 及 ( V b )



(IV)

其中 R<sup>1</sup>，R<sup>2</sup>，R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup>，R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 相同或不同且為氫原子，鹵原子或含 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 碳的基團諸如 ( C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ) 烷基、( C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> ) 芳基、( C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ) 烷氧基、( C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ) 烯基、( C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> ) 芳烷基、( C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> ) 烷芳基、( C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ) 芳氧基、( C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ) 氟烷基、( C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ) 鹵芳基、( C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ) 炔基或 -SiR<sup>8</sup><sub>3</sub> 其中 R<sup>8</sup> 為 ( C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ) 烷基，或是兩個以上的基團 R<sup>1</sup> 至 R<sup>7</sup> 可與連接它們的原子形成一或多個經取代或未取代的環。該含 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 碳的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(9)

基團可為雜芳基，較佳為具5或6環節者，其可含有一或多個諸如氮、磷或硫的雜原子。

烷基係為直鏈、環狀或含支鏈的烷基。鹵素為氟、氯、溴或碘，尤其是氟或氯。雜芳基的實例為噻吩基、呋喃基及吡啶基。

由相鄰之基團 $R^1$ 至 $R^7$ 所形成的環可為 $R^1$ 至 $R^7$ 定義中的取代基所取代，包括所指出之此類基團中的較佳者。

在式(IV)中，較佳為 $R^1$ ， $R^2$ ， $R^3$ 及 $R^4$ 相同或不同且為氫原子，( $C_6-C_{10}$ )芳基或( $C_1-C_{10}$ )烷基，或是基團 $R^1$ 與 $R^2$ ， $R^2$ 與 $R^3$ 或 $R^3$ 與 $R^4$ 和連接它們的原子形成經取代或未取代之六節的飽和或不飽和碳環， $R^5$ 為甲基，且 $R^6$ 和 $R^7$ 為氫。

由相鄰之取代基 $R^1-R^4$ 所形成的飽和或不飽和的五或六節環(碳環)可另帶有取代基，較佳為( $C_1-C_{10}$ )烷基。

式(IV)之萘類化合物的實例為萘，2-甲基萘，3-甲基萘，3-第三丁基萘，3-三甲基甲矽烷基萘，2-甲基-4-苯基萘，2-甲基-4-(2'-吡啶基)萘，2-乙基-4-苯基萘，2-甲基-萘基萘，2-甲基-4-異丙基萘，2-甲基-4,6-二異丙基萘，苯並萘，2-甲基-4,5-苯並萘，2-甲基-萘基萘，2-乙基-萘基萘及2-乙基-4-異丙基萘。

式(IV)的萘具有一種雙鍵異構物，而該異構物本

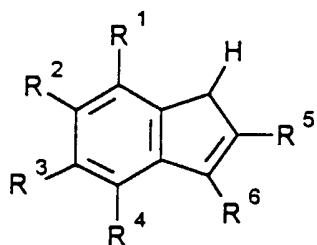
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

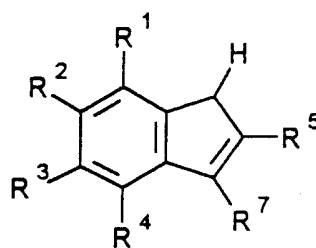
訂

五、發明說明 ( 10 )

身具有兩種組成異構物 ( 請見下式 V a 及 V b ) 。



(Va)



(Vb)

以本發明新穎方法所製備的茚類化合物可經由蒸餾、柱形層析法或結晶處理來移除副產物而予純化。所獲得之異構物可以混合物形式直接用於合成相應的二茂金屬絡合物。以茚類化合物起始所進行的此類二茂金屬的合成述於例如 A U - A - 3 1 4 7 9 / 8 9 ; J. Organomet. Chem. 1 9 8 8 , 3 4 2 , 2 1 及 E P - A 2 8 4 7 0 7 中。

本發明新穎方法的特點在於其在技術上簡便的操作處理而且可以極佳的選擇性產製所企求的茚類化合物，較佳為 8 9 至 9 9 . 9 % 的選擇性，尤以 9 5 至 9 9 % 的選擇性為佳。

下文中的實施例係用以例示本發明；然而其絕無任何限制的用意。

實施例 A :

將 1 3 9 . 0 克之 A 1 ( N O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> × 9 H <sub>2</sub> O 和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明 ( 11)

55.0 克之  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  溶於 3.8 升水中，將此溶液冷卻至  $5^\circ C$  並以 25% 濃度之氨溶液將其調整至 pH 9。濾出沉澱物並以水清洗之，於  $130^\circ C$  下加以乾燥並於  $600^\circ C$  下鍛燒之。在予粉碎成 10 至 20 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中  $450^\circ C$  下預處理該觸媒。

#### 實施例 B：

將 69.5 克之  $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$  和 110.0 克之  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  溶於 3.8 升水中，將此溶液冷卻至  $5^\circ C$  並以 25% 濃度之氨溶液將其調整至 pH 9。濾出沉澱物並以水清洗之，於  $130^\circ C$  下加以乾燥並於  $600^\circ C$  下鍛燒之。在予粉碎成 10 至 20 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中  $450^\circ C$  下預處理該觸媒。

#### 實施例 C：

將 139.0 克之  $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$  和 110.0 克之  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  溶於 3.8 升水中，將此溶液冷卻至  $5^\circ C$  並以 25% 濃度之氨溶液將其調整至 pH 9。濾出沉澱物並以水清洗之，於  $130^\circ C$  下加以乾燥並於  $600^\circ C$  下鍛燒之。在予粉碎成 10 至 20 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中  $450^\circ C$  下預處理該觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 12)

### 實施例 D :

將 1 3 9 . 0 克之  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$  和 5 4 . 9 克之  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  以及 2 . 2 克之  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$  溶於 3 . 8 升水中，將此溶液冷卻至  $5^\circ\text{C}$  並以 2 5 % 濃度之氨溶液將其調整至 pH 9 。濾出沉澱物並以水清洗之，於  $130^\circ\text{C}$  下加以乾燥並於  $600^\circ\text{C}$  下鍛燒之。在予粉碎成 1 0 至 2 0 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中  $450^\circ\text{C}$  下預處理該觸媒。

### 實施例 E :

將 1 3 9 . 0 克之  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$  和 5 4 . 9 克之  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  以及 1 . 3 5 克之  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$  溶於 3 . 8 升水中，將此溶液冷卻至  $5^\circ\text{C}$  並以 2 5 % 濃度之氨溶液將其調整至 pH 9 。濾出沉澱物並以水清洗之，於  $130^\circ\text{C}$  下加以乾燥並於  $600^\circ\text{C}$  下鍛燒之。在予粉碎成 1 0 至 2 0 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中  $450^\circ\text{C}$  下預處理該觸媒。

### 實施例 F :

將 1 3 9 . 0 克之  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$  和 5 4 . 9 克之  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  以及 2 . 2 3 克之  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$  溶於 3 . 8 升水中，將此溶液冷卻至  $5^\circ\text{C}$  並以 2 5 % 濃度之氨溶液將其調整至 pH 9 。濾出沉澱物並以水清洗之，於  $130^\circ\text{C}$  下加以乾燥並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明 ( 13)

於 6 0 0 °C 下鍛燒之。在予粉碎成 1 0 至 2 0 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中 4 5 0 °C 下預處理該觸媒。

#### 實施例 G：

將 1 3 9 . 0 克之  $A l ( N O _ 3 ) _ 3 \times 9 H _ 2 O$  和 5 4 . 9 克之  $Z n ( N O _ 3 ) _ 2 \times 6 H _ 2 O$  以及 1 . 6 2 克之  $N i ( N O _ 3 ) _ 2 \times 6 H _ 2 O$  溶於 3 . 8 升水中，將此溶液冷卻至 5 °C 並以 2 5 % 濃度之氨溶液將其調整至 p H 9 。濾出沉澱物並以水清洗之，於 1 3 0 °C 下加以乾燥並於 6 0 0 °C 下鍛燒之。在予粉碎成 1 0 至 2 0 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中 4 5 0 °C 下預處理該觸媒。

#### 實施例 H：

將 1 3 9 . 0 克之  $A l ( N O _ 3 ) _ 3 \times 9 H _ 2 O$  和 5 4 . 9 克之  $Z n ( N O _ 3 ) _ 2 \times 6 H _ 2 O$  以及 1 . 4 0 克之  $M n ( N O _ 3 ) _ 2 \times 4 H _ 2 O$  溶於 3 . 8 升水中，將此溶液冷卻至 5 °C 並以 2 5 % 濃度之氨溶液將其調整至 p H 9 。濾出沉澱物並以水清洗之，於 1 3 0 °C 下加以乾燥並於 6 0 0 °C 下鍛燒之。在予粉碎成 1 0 至 2 0 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中 4 5 0 °C 下預處理該觸媒。

#### 實施例 I：

將 1 3 9 . 0 克之  $A l ( N O _ 3 ) _ 3 \times 9 H _ 2 O$  和 5 4 . 9 克之  $Z n ( N O _ 3 ) _ 2 \times 6 H _ 2 O$  以及 2 . 0 3 克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明 ( 14)

之  $Y (NO_3)_3 \times 6 H_2O$  溶於 3.8 升水中，將此溶液冷卻至  $5^\circ C$  並以 25% 濃度之氨溶液將其調整至 pH 9。濾出沉澱物並以水清洗之，於  $130^\circ C$  下加以乾燥並於  $600^\circ C$  下鍛燒之。在予粉碎成 10 至 20 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中  $450^\circ C$  下預處理該觸媒。

#### 實施例 J：

將 139.0 克之  $Al (NO_3)_3 \times 9 H_2O$  和 54.9 克之  $Zn (NO_3)_2 \times 6 H_2O$  以及 2.25 克之  $Fe (NO_3)_3 \times 9 H_2O$  溶於 3.8 升水中，將此溶液冷卻至  $5^\circ C$  並以 25% 濃度之氨溶液將其調整至 pH 9。濾出沉澱物並以水清洗之，於  $130^\circ C$  下加以乾燥並於  $600^\circ C$  下鍛燒之。在予粉碎成 10 至 20 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中  $450^\circ C$  下預處理該觸媒。

#### 實施例 K：

將 139.0 克之  $Al (NO_3)_3 \times 9 H_2O$  和 54.9 克之  $Zn (NO_3)_2 \times 6 H_2O$  以及 2.42 克之  $Ce (NO_3)_3 \times 6 H_2O$  溶於 3.8 升水中，將此溶液冷卻至  $5^\circ C$  並以 25% 濃度之氨溶液將其調整至 pH 9。濾出沉澱物並以水清洗之，於  $130^\circ C$  下加以乾燥並於  $600^\circ C$  下鍛燒之。在予粉碎成 10 至 20 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中  $450^\circ C$  下預處理該觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 15)

### 實施例 L :

將 1 3 9 . 0 克之  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$  和 5 4 . 9 克之  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  以及 1 . 1 6 克之四乙氧基甲矽烷溶於 3 . 8 升水中，將此溶液冷卻至 5 °C 並以 2 5 % 濃度之氨溶液將其調整至 pH 9 。濾出沉澱物並以水清洗之，於 1 3 0 °C 下加以乾燥並於 6 0 0 °C 下鍛燒之。在予粉碎成 1 0 至 2 0 篩孔的顆粒大小之後，在氫氣流中 4 5 0 °C 下預處理該觸媒。

### 實施例 1 - 1 3 :

在實施例 A - L 的觸媒存在下 ( 實施例 1 - 1 2 ) 或  $\text{ZnO}$  觸媒存在下 ( 實施例 1 3 ) ，於管狀反應器中以氫氣將 2 - 甲基茛滿酮轉化為 2 - 甲基茛。所用觸媒的總體積為 2 0 毫升。於上流蒸發器中蒸發所用的 2 - 甲基茛滿酮。G H S V , L H S V 以及反應溫度示於表 1 中。令反應產物通過冷凝器並以氣相層析法分析之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 16)

表 1 :

實 施 例	所用 觸媒 之實 施例	GHSV [小時 - 1 ]	LHSV[ 克 / 毫 升觸媒 - 小時 ]	溫度	轉化 率	選擇 性
1	A	1250.00	0.61	350°C	100%	98%
2	B	1250.00	0.20	350°C	100%	95%
3	C	1250.00	0.38	350°C	100%	95%
4	D	1250.00	0.38	310°C	100%	99%
5	E	1250.00	0.38	330°C	97%	92%
6	F	1250.00	0.38	330°C	98%	92%
7	G	1250.00	0.38	310°C	100%	99%
8	H	1250.00	0.38	350°C	100%	92%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 17)

9	I	1250.00	0.38	350°C	100%	89%
10	J	1250.00	0.38	310°C	97%	93%
11	K	1250.00	0.38	310°C	100%	99%
12	L	1250.00	0.38	310°C	99%	94%
13	ZnO 觸媒	1250.00	0.38	330°C	100%	99%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

茚類化合物之製法

本發明係關於一種茚類化合物之製法，其係在包含一或多種氧化物(較佳為金屬氧化物)的觸媒存在下使茚滿酮與氫反應。

較佳的氧化物包含周期表中第 I a、II a、III a、IV a、V a、VI a、I b、II b、III b、IV b、V b、VI b、VII b 及 VIII 族的元素，或鑷系元素。

(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 indenenes

The present invention relates to a process for preparing an indene, which involves reacting an indanone with hydrogen in the presence of a catalyst comprising one or more oxides, preferably metal oxides.

Preferred oxides comprise elements from groups Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb and VIII of the Periodic Table, or elements from the lanthanide group.

訂

線

## 六、申請專利範圍

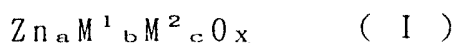
附件 1 a : 第 8 6 1 0 3 6 5 5 號 專 利 申 請 案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 8 年 3 月 修 正

1. 一種蒽類化合物之製法，其係在包含一或多種氧化物的觸媒存在下，令蒽滿酮與氫反應，

該氧化物係下式 ( I ) 之化合物



其中  $M^1$  為鋁且  $M^2$  為至少一種選自下列的元素：銅、鎳、鈷、鐵、錳、鉻、III b 族元素或鑷系元素，

$a$  為 1， $1 \leq b \leq 3$ ， $0.01 \leq c \leq 0.1$ ，且  $x$  具有根據化學計量學及金屬  $Zn$ 、 $M^1$  及  $M^2$  氧化態所得之值，或

係下式 ( II ) 之化合物



其中  $M^3$  為鋁或鉻， $M^4$  為鋅、鈷、錳、鐵或鎳，使用的蒽滿酮如下式 ( III )

(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

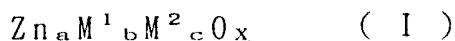
附件 1 a : 第 8 6 1 0 3 6 5 5 號 專 利 申 請 案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 8 年 3 月 修正

1. 一種蒽類化合物之製法，其係在包含一或多種氧化物的觸媒存在下，令蒽滿酮與氫反應，

該氧化物係下式 ( I ) 之化合物



其中  $M^1$  為鋁且  $M^2$  為至少一種選自下列的元素：銅、鎳、鈷、鐵、錳、鉻、III b 族元素或鑰系元素，

$a$  為 1， $1 \leq b \leq 3$ ， $0.01 \leq c \leq 0.1$ ，且  $x$  具有根據化學計量學及金屬  $Zn$ 、 $M^1$  及  $M^2$  氧化態所得之值，或

係下式 ( II ) 之化合物



其中  $M^3$  為鋁或鉻， $M^4$  為鋅、鈷、錳、鐵或鎳，使用的蒽滿酮如下式 ( III )

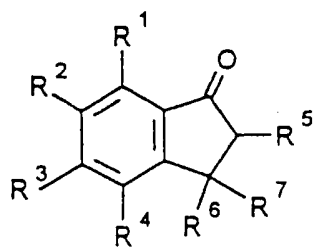
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

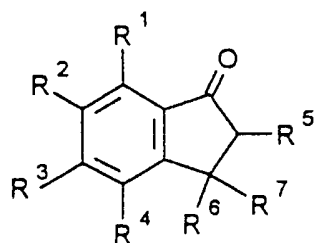


(III)

其中  $R^1$  ,  $R^2$  ,  $R^3$  ,  $R^4$  ,  $R^5$  ,  $R^6$  及  $R^7$  相同或不同且為氫原子, (  $C_6 - C_{10}$  ) - 芳基或 (  $C_1 - C_{10}$  ) - 烷基, 或者  $R^1$  至  $R^7$  中的兩個基團可與連接它們的原子形成一個經取代或未取代的六員飽和或不飽和碳環。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製法, 其中在式 I I 中, 若  $M^3$  為氧化態 I 的元素, 則  $M^4$  具有氧化態 V I ; 若  $M^3$  為氧化態 I I 的元素, 則  $M^4$  具有氧化態 I V ; 且, 若  $M^3$  為氧化態 I I I 的元素, 則  $M^4$  具有氧化態 I I 。

3. 一種利用包含一或多種氧化物的觸媒由茛滿酮來製備茛類化合物的方法, 該茛滿酮係如下式 ( III )



(III)

其中  $R^1$  ,  $R^2$  ,  $R^3$  ,  $R^4$  ,  $R^5$  ,  $R^6$  及  $R^7$  相同或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

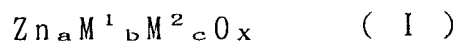
裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

不同且為氫原子，(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-芳基或(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-烷基，或者R<sup>1</sup>至R<sup>7</sup>中的兩個基團可與連接它們的原子形成一個經取代或未取代的六員飽和或不飽和碳環，該氧化物為下式(I)之化合物



其中M<sup>1</sup>為鋁且M<sup>2</sup>為至少一種選自下列的元素：銅、鎳、鈷、鐵、錳、鉻、Ⅲb族元素或鑰系元素，

a為1，1 ≤ b ≤ 3，0.01 ≤ c ≤ 0.1，且x具有根據化學計量學及金屬Zn、M<sup>1</sup>及M<sup>2</sup>氧化態所得之值，或

係下式(II)之化合物



其中M<sup>3</sup>為鋁或鉻，M<sup>4</sup>為鋅、鈷、錳、鐵或鎳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線