

公 告 本

293812

申請日期	83.09.23
案 號	83108825
類 別	C07C 51/14

A4
C4

293812

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	丁二烯之羥羰基化方法
	英 文	"PROCESS FOR THE HYDROXYCARBONYLATION OF BUTADIENE"
二、發明 人	姓 名	1. 菲利普·丹尼斯 2. 卡爾·帕拓斯 3. 羅伯·培隆
	國 籍	均法國
	住、居所	1. 法國戴希尼市艾里崔尼斯路16號 2. 法國里昂市裘里裘瑟蘭路2號 3. 法國查理市拉培里爾路
三、申請人	姓 名 (名稱)	法商隆寶蘭化學公司
	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國考比沃市保羅杜默路25號
	代 表 人 姓 名	貝翠斯·泰瑟-賀曼

(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
法 1993.10.19 93 12666

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)

本發明係有關丁二烯及／或其衍生物經由與一氧化碳和水反應成為戊烯酸的羥羰基化。

製成己二酸－聚醯胺6.6聚合物所含兩基本組成份之一的可能途徑之一為丁二烯或其衍生物的雙重羰基化。

雖然可以設計在單一步驟中進行兩次羥羰基化使丁二烯直接成為己二酸，不過，在實作中顯示若要得到足夠高的選擇率以供設計出經濟可行的工業方法時，就必須依次進行兩個反應。

專利US-A-3 509 209述及各種烯類，包括丁二烯，與一氧化碳和水，在鹽酸或溴酸及含鉀觸媒存在中，於15℃到300℃溫度和1到1000巴，較佳者10到200巴壓力下反應進行之羥羰基化。

於上述條件下，可觀察到戊烯酸的產率非常低且事實上，所得產物常為戊內酯。

專利FR-A-2 529 885提出一種製備 β ， γ －不飽和酸，如戊烯酸之方法，包括用共軛二烯（更特別者丁二烯），在水，氫鹵酸，鉀系觸媒及選自氮，磷和砷之中的元素之四級鎢鹽等的存在中進行羰基化。

該方法可得良好結果，不過需要使用相當大量的四級鎢鹽，這類化合物為昂貴者且其存在會使反應結束時的混合物處理變得複雜。

頃發現丁二烯和其衍生物的羥羰基化可以在針對產物的非常良好選擇率下實施，其值可以在沒有四級鎢鹽存在之下更往上提升，特別是針對戊烯酸時。

五、發明說明(2)

更特定言之，本發明包括一種丁二烯及其衍生物的羥胺基化方法，其係經由與一氧化碳和水，在高於大氣壓的壓力下及可溶於反應介質的鈀觸媒之存在中反應而進行者，該方法的特徵在於：

— 該方法係在巴豆基氮存在中實施者，其用量至少為兩莫耳每莫耳鈀，

— 該鈀為，至少部份為巴豆基 π -錯合物形式，

— 反應介質中的水含量為低於或等於反應混合物重量的20重量%。

丁二烯衍生物要了解者，在本文中特別指烯丙基丁烯醇，例如，3-丁烯-2-醇，2-丁烯-1-醇和其混合物，及氯化氮與丁二烯的加合化合物（氮丁烯），其主要者為巴豆基氮。於本發明方法中，可以使用丁二烯，一或多種其衍生物，或丁二烯與一或多種其衍生物之混合物。不過，仍以丁二烯或含有多量丁二烯的混合物為較適於使用的基質。

巴豆基-鈀 π -錯合物觸媒可以用其本體導到反應介質內或可用Pd鹵化物，更特別者氯化物，用Pd羧酸鹽，更特別者乙酸鹽，或用細粉狀鈀金屬等就地（in situ）形成。

π -巴豆基-鈀觸媒在本發明方法中的用量可在寬廣範圍內變異。通常使用 10^{-5} 莫耳到0.2莫耳Pd每莫耳反應中所用丁二烯或丁二烯衍生物，較佳者使用 10^{-4} 莫耳到0.1莫耳每莫耳。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (3)

除了 π - 巴豆基 - 鈀觸媒之外，反應介質中也可以發現有不定量的另一種較低活性形式之鈀（例如 Pd 金屬或 Pd 氯化物）。不過，在工業方法中，所用的鈀最好全部或幾乎全部為可溶於介質中的活性形式，例如， π - 巴豆基 - 鈀，可能與氯化鈀一起等。

該巴豆基 - 鈀 π - 錯合物可經由，例如，用鈀鹽，如氯化鈀，與巴豆基氯，在溶劑，如水 / 甲醇混合物等之中反應而製備成。其中包括將該混合物攪拌，通常是在室溫下，有利者在溫和一氧化碳氣流下攪拌。該 π - 巴豆基 - 鈀錯合物會沉澱且在視需要採用的除氣步驟之後，將該混合物倒到水中，然後用適當的有機溶劑，如氯仿等萃取。隨後將溶劑蒸掉即可從該有機溶液分離出該錯合物。

巴豆基氯促進劑可加到反應混合物中，或可經由丁二烯及 / 或 2-丁烯-1-醇與鹽酸就地形成。

其含量較佳者為鈀含量的 5 到 10 倍（以莫耳對莫耳計），不過，其可能為欲經胺基化的基質之全部或一些，因此，可以更大的比例存在。

整體而言，反應介質中的 Cl/Pd 莫耳比較佳者為低於或等於 100 且更佳者為低於或等於 20，因為高比例對反應動力學有不良影響之故。

如上文指出者，反應混合物中的水濃度必須保持在等於或低於該混合物重量的 20 重量%。這是因為水濃度對於反應動力學有不利影響之故。該水濃度最好是保持在等於或低於 8 重量% 且更佳者在等於或低於 5% 之值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4)

由於水對於羥羰基化反應為必要的反應物，因此本發明方法的一種有利變化形式為在反應進行中將水逐漸地注射進去，使其在反應混合物中的濃度保持在非常低值，同時又能使反應發生。

雖然不排除使用第三溶劑，不過該反應通常是在沒有反應物或反應產物本身以外的任何溶劑之下進行。此外，有利者，可以在羥羰基化反應開始即加入戊烯酸且更特別者3-戊烯酸以減少副反應。

在本發明方法的工業實施範圍內，觸媒，促進劑和未反應丁二烯等的循環可能導致將或大量或少量的其他化合物導到反應介質之內，特別是羥羰基化反應中所形成的副產物。因此，該反應混合物可能含有例如丁烯， γ -戊內酯，戊酸，己二酸，2-甲基戊二酸，2-乙基丁二酸，2-甲基丁酸和2-甲基丁烯酸等。就本發明方法可能的連續式實施之要求而言，這些化合物的含量可能達到高達羥羰基化反應中所用反應混合物重量的90%。

丁二烯濃度為一項重要反應參數，特別是考慮到鉀觸媒的安定性時，亦即必須將其保持在反應混合物溶液內。例如，已觀察到丁二烯濃度低於反應混合物總重量的0.2%係不利者。當該方法以非連續方式實施時，較佳者要限制丁二烯或其衍生物的轉化率使得反應混合物含有至少0.5重量%的該丁二烯或其衍生物。

此外，較佳者，丁二烯濃度也要維持在等於或低於以重量對重量計的，反應混合物之50%，且更佳者，當該方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

係以不連續方式進行時，維持在低於或等於30%之值，及在該方法以連續方式進行時，維持在低於或等於10%之值。

雖然，當丁二烯的羥胺基化是在異於本發明方法的條件下進行時，鈀觸媒會以大比例地沉澱成不溶性鈀金屬之形式，不過，據觀察，與此相反地，用本發明所揭示的條件，該觸媒會保持顯著的安定性。

於工業範疇中，非常有利者為在設備中只輸送液相，因而要儘可能避免懸浮液中有固體存在。這點正是本發明方法可以做到者。

該羥胺基化反應可在通常為60℃到230℃且較佳者在90℃到200℃之間的溫度及在該反應溫度下的50到500巴且較佳者100到300巴之壓力下進行。

在25℃測量的一氧化碳分壓為25巴到440巴且較佳者為55巴到240巴。

如上文指出者，本發明方法可用連續方式或不連續方式實施。因此，依所選實施方式，需要調整上文所界定的各種操作條件。

下面的實施例係用以闡釋本發明者。

實施例1

1) 巴豆基-Pd氯化物 π -錯合物之製備

將5.04克的PdCl₂，3.37克的NaCl，50立方公分的甲醇，15立方公分的水，8.03克的巴豆基氯，接著另一份20立方公分的甲醇等依次給到一個150立方公分玻璃圓底燒瓶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

內。

攪拌該異相混合物，其逐漸變成深褐色且呈渾濁。隨後在攪拌下，用溫和一氧化碳氣流（於冒泡速率下）處理該溶液一小時。該混合物變成透明並有黃色沉澱物出現。停止攪拌和關掉CO氣流並讓該溶液靜置一小時後倒在300立方公分的水中並用各為50立方公分的氯仿萃取五次。將所得草黃色有機相用100立方公分水萃洗兩次後，以硫酸二鈉脫水隔夜再蒸掉溶劑。如此收取到3.35克的淡黃色固體，該產物具有大於94%之純度（以核磁共振：NMR分析）。

2) 丁二烯之羥烷基化

在一個50立方公分玻璃燒瓶內依次給入下列反應物：

- | | |
|-------------------------|--------------|
| - π - 巴豆基 - Pd 氯化物： | 0.9毫莫耳 |
| - 巴豆基氯： | 6.2毫莫耳 |
| - H_2O ： | 100毫莫耳 |
| - 3-戊烯酸： | 20克 (200毫莫耳) |
| - 丁二烯： | 100毫莫耳 |

丁二烯係在最後經由冷凝（ $-78^{\circ}C$ 冷壁）從閘導入。

將該燒瓶放到一個125立方公分的壓熱器內，將該壓熱器置於烘箱內，以振盪攪動，連接到高壓氣體供應源，並在室溫下形成100巴的CO壓。

然後，於25分鐘期間攪拌加熱使溫度上升到 $140^{\circ}C$ 。於該溫度下，導入CO使壓熱器內的壓力成為200巴並利用

五、發明說明 (7)

C0槽將壓力保持在該值30分鐘。

之後停止攪拌，冷卻壓熱器並放掉氣體，用氣體層析術 (GC) 分析所得氣體和溶液。

得到下列結果：

- 丁二烯轉化程度 (ECBD) :	92%
- 3-戊烯酸 (P3) 產率 (Yd) :	89.5%
(相對於經轉化丁二烯)	
- 己二酸 (A1) 的 Yd :	0.1%
- 2-甲基戊二酸 (A2) 的 Yd :	4.1%
- 2-乙基丁二酸 (A3) 的 Yd :	1.8%
- γ -戊內酯 (VAL) 的 Yd :	0.7%
- 2-戊烯酸 (P2) 的 Yd :	0.3%
- 丁烯 (C4) 的 Yd :	0.6%
- 甲基丁烯酸和甲基丁烷酸 (MB) 的 Yd :	2.4%

於試驗結束時，所有給入的鉀都保持溶液中狀態。

該試驗的生產效率為500克P3/升反應器/小時。

實施例 2

除了水量用50毫莫耳取代100毫莫耳外，用相同的給料重複實施例部份2)。

其溫度和壓力條件都與實施例1相同。

對於形成的各種產物都得到相同的產率，不過本試驗的生產效率為1200克P3/升反應器/小時。

五、發明說明 (8)

實施例 3

用下列給料重複實施例 1 部份 2) :

- Pd 乙 酸 鹽 :	0.9 毫 莫 耳
- 巴 豆 基 氯 :	7.2 毫 莫 耳
- H ₂ O :	100 毫 莫 耳
- 3-戊 烯 酸 :	20 克 (200 毫 莫 耳)
- 丁 二 烯 :	100 毫 莫 耳

所用設備和實驗程序都與實施例 1 相同。

其操作條件為：140 ℃；於該溫度下，200 巴；於該溫度和壓力下 30 分鐘。

得到下列結果：

- 丁 二 烯 的 EC :	87%
- 3-戊 烯 酸 (P3) 的 Y _d :	91%
- 己 二 酸 (A1) 的 Y _d :	0.1%
- 2-甲 基 戊 二 酸 (A2) 的 Y _d :	3%
- 2-乙 基 丁 二 酸 (A3) 的 Y _d :	2%
- γ - 戊 內 酯 (VAL) 的 Y _d :	0.8%
- 2-戊 烯 酸 (P2) 的 Y _d :	0.2%
- 丁 烯 (C4) 的 Y _d :	0.3%
- 甲 基 丁 烯 酸 和 甲 基 丁 烷 酸 (MB) 的 Y _d :	2%

五、發明說明(9)

於試驗結束時，97% 給入的鉀都保持在溶液內狀態。

該試驗的生產效率為500 克P3/升反應器/小時。

實施例4到8

用下列的進料重複實施例1 的部份2)：

- π -巴豆基-Pd氯化物	0.9毫莫耳
(實施例1製得者)	
- 巴豆基氯：	6.2毫莫耳
- H_2O ：	100毫莫耳
- 3-戊烯酸：	20克(200毫莫耳)
- 丁二烯：	100毫莫耳

所用設備和實驗程序都與實施例1 相同。

其操作條件為：140 $^{\circ}C$ ；於該溫度下，200 巴；在該溫度和壓力下25分鐘。

選擇25分鐘持續時間以使丁二烯的EC為約80%。在第一次羥胺基化操作之後，停止攪動，冷卻壓熱器並放掉氣體，將所得均勻溶液置於減壓下以蒸出所形成的3-戊烯酸（介於5 到7 克之間）。

蒸餾殘渣仍為均勻者，將其再使用於玻璃燒瓶內，加入新的進料：巴豆基氯（6.2 毫莫耳），水（100 毫莫耳）和丁二烯（100 毫莫耳）。

依此在相同操作條件下實施5 個連續的丁二烯羥胺基化試驗。

五、發明說明 (10)

用 GC 分析所得蒸餾物和最後的蒸餾殘渣。

得到下列結果 (在該組 5 個試驗之後) :

- 丁二烯的 EC :	80%
- 3-戊烯酸 (P3) 的 Yd :	93%
- 己二酸 (A1) 的 Yd :	0%
- 2-甲基戊二酸 (A2) 的 Yd :	2.6%
- 2-乙基丁二酸 (A3) 的 Yd :	0.9%
- γ -戊內酯 (VAL) 的 Yd :	0.8%
- 2-戊烯酸 (P2) 的 Yd :	0%
- 甲基丁烯酸和甲基丁烷酸 (MB) 的 Yd :	1.7%

於試驗結束時，所有給入的鈀都保留在溶液內之狀態。

該試驗的生產效率為 415 克 P3 / 升反應器 / 小時。

實施例 9 和 10

用下列進料重複實施例 1 的部份 2) :

- π -巴豆基-Pd 氯化物 :	0.9 毫莫耳
- 巴豆基氯 :	7.1 毫莫耳
- H ₂ O :	120 毫莫耳
- 3-戊烯酸 :	20 克 (200 毫莫耳)
- 丁二烯 :	100 毫莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

將反應物直接給到壓熱器（用商品名為 Hastelloy B2 的鎳－鉬合金製成者）內，實驗程序與實施例 1 相同。

其操作條件為：140 °C；在此溫度下，200 巴；在此溫度和壓力下，20 分鐘。

得到下列結果：

- 丁二烯的 EC：	81%
- 3-戊烯酸 (P3) 的 Yd：	92%
- 己二酸 (A1) 的 Yd：	0.1%
- 2-甲基戊二酸 (A2) 的 Yd：	3.6%
- 2-乙基丁二酸 (A3) 的 Yd：	2.2%
- γ -戊內酯 (VAL) 的 Yd：	1.8%
- 2-戊烯酸 (P2) 的 Yd：	0.1%
- 丁烯 (C4) 的 Yd：	0.1%
- 甲基丁烯酸和甲基丁烷酸 (MB) 的 Yd：	2.4%

於試驗結束時，所有給入的鉀都保持在溶液內之狀態。

-最後的丁二烯濃度為反應混合物重量的 2%。

生產效率為 800 克 P3 / 升反應器 / 小時。

用相同的進料和相同的操作條件重複實施例 9，但在反應溫度和壓力下持續 40 分鐘而非 20 分鐘（實施例 10）。

所得產率與實施例 9 相同，但最後丁二烯濃度為反應混合物重量的 0.35%。

據觀察有 20% 給入的觸媒以 Pd 金屬形式沉澱出來。

五、發明說明 (12)

實施例 11

用下列進料重複實施例 1 的部份 2) :

- π -巴豆基-Pd氯化物:	0.9毫莫耳
- 巴豆基氯:	112毫莫耳
- H_2O :	100毫莫耳
- 3-戊烯酸:	20克(200毫莫耳)

其設備和實驗程序都與實施例 1 相同。

其操作條件為：140 °C；在該溫度下，200 巴；在該溫度和壓力下，40分鐘。

得到下列結果：

- 巴豆基氯的 EC:	90%
- 3-戊烯酸 (P3) 的 Yd:	26%
- 己二酸 (A1) 的 Yd:	0.1%
- 2-甲基戊二酸 (A2) 的 Yd:	0.1%
- 2-乙基丁二酸 (A3) 的 Yd:	6.0%
- γ -戊內酯 (VAL) 的 Yd:	17.0%
- 2-戊烯酸 (P2) 的 Yd:	0.2%
- 甲基丁烯酸和甲基丁烷酸 (MB) 的 Yd:	2.0%

其生產效率為 130 克 P3 / 升反應器 / 小時。

比較試驗 1 (用高水濃度)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

用下列進料重複實施例 1 的部份 2) :

- π -巴豆基-Pd氯化物:	0.9毫莫耳
- 巴豆基氯:	7.1毫莫耳
- H_2O :	500毫莫耳
- 3-戊烯酸:	15克 (150毫莫耳)
- 丁二烯:	100毫莫耳

其設備和實驗程序都與實施例 1 相同。

其操作條件為：140 °C；在該溫度下，200 巴；在該溫度和壓力下，103 分鐘。

得到下列結果：

- 丁二烯的 EC:	72%
- 3-戊烯酸 (P3) 的 Y_d :	79%
- 己二酸 (A1) 的 Y_d :	0.4%
- 2-甲基戊二酸 (A2) 的 Y_d :	2%
- 2-乙基丁二酸 (A3) 的 Y_d :	0.3%
- γ -戊內酯 (VAL) 的 Y_d :	13%
- 丁烯 (C4) 的 Y_d :	1%
- 甲基丁烯酸和甲基丁烷酸 (MB) 的 Y_d :	5%

其生產效率為 87 克 P3 / 升反應器 / 小時。

於試驗結束時，雖然丁二烯濃度仍為 2%，但據觀察有約

五、發明說明 (14)

25% 給入的觸媒已沉澱成為 Pd 金屬形成。

此外，3-戊烯酸的產率只有 79% 而生產效率為 87 克 P3 / 升 / 小時。

實施例 12

用下列進料重複實施例 1 的部份 2)：

- π -巴豆基-Pd 氯化物：	0.9 毫莫耳
- 巴豆基氯：	7.1 毫莫耳
- H_2O ：	100 毫莫耳
- 2-甲基戊二酸：	15 克 (103 毫莫耳)
- 2-乙基丁二酸：	5 克 (34 毫莫耳)
- 丁二烯	120 毫莫耳

其設備和實驗程序都與實施例 1 相同。

其操作條件為：140 °C；在該溫度下，200 巴；在該溫度和壓力下，70 分鐘。

得到下列結果：

- 丁二烯的 EC：	78%
- 3-戊烯酸 (P3) 的 Yd：	95%
- γ -戊內酯 (VAL) 的 Yd：	0.6%
- 丁烯 (C4) 的 Yd：	0.8%
- 甲基丁烯酸和甲基丁烷酸 (MB) 的 Yd：	4%

五、發明說明 (15)

所形成的二酸，相對於試驗開始所用的量其量非常的低，因而未予以分析。

於試驗結束時，所有給入的鉀都保留在溶液內。

其生產效率為 164 克 P3 / 升反應器 / 小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 丁二烯之羥羰基化方法)

本發明係有關丁二烯及／或其衍生物經由一氧化碳和水反應成為戊烯酸之羥羰基化。

更正確地說，本發明係有關丁二烯和其衍生物與一氧化碳和水，在高於大氣壓的壓力下和可溶於反應介質的鉑觸媒之存在中，進行羥羰基化之方法，其特徵在於：

— 該方法係在巴豆基氮存在下進行的，其量為每莫耳鉑至少兩莫耳，

— 該鉑係呈巴豆基 π -錯合物形式，

— 反應介質中的水含量為低於或等於反應混合物重量的20重量%。

戊烯酸經由羥羰基化可導致己二酸，其為製備聚醯胺6.6聚合物的基本化合物之一。

英文發明摘要 (發明之名稱： "PROCESS FOR THE HYDROXYCARBONYLATION OF BUTADIENE")

The present invention relates to the hydroxycarbonylation of butadiene and/or of its derivatives, into pentenoic acids, by reaction of carbon monoxide and water.

More precisely, it consists of a process for the hydroxycarbonylation of butadiene and of its derivatives by carbon monoxide and water, at a pressure greater than atmospheric pressure and in the presence of a palladium catalyst which is soluble in the reaction medium, characterized in that:

- the process is performed in the presence of crotyl chloride, in an amount of at least two mol per mole of palladium,

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱:)

- the palladium is in the form of a crotyl
pi-complex,

- the water present in the reaction medium
represents an amount less than or equal to 20% by
weight relative to the weight of the reaction mixture.

Pentenoic acids lead, via
hydroxycarbonylation, to adipic acid, which is one of
the basic compounds in the preparation of polyamide 6.6
polymers.

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種藉一氧化碳和水將丁二烯或其衍生物經羰基化之方法，該方法係在溫度60℃至230℃反應溫度下50巴到500巴的總壓力下及可溶於反應介質中的鈀觸媒之存在下進行反應；該方法的特徵在於：
 - 該方法係在巴豆基氫存在下進行，其量為每莫耳鈀兩莫耳至10莫耳，
 - 該鈀為，巴豆基 π -錯合物形式，
 - 該鈀含量為 10^{-5} 莫耳到0.2莫耳每莫耳所用丁二烯，
 - 反應介質中的水含量低於或等於反應混合物重量的20%，
 - 該丁二烯濃度為反應介質重量的0.2至50重量%。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於總壓力較佳者為100巴到300巴。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該在25℃下測得的一氧化碳分壓為25巴到440巴。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該在25℃下測得的一氧化碳分壓為55巴到240巴。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該鈀含量為 10^{-4} 莫耳到0.1莫耳每莫耳所用丁二烯。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該巴豆基氫的含量以莫耳數計，為反應介質中的鈀莫耳量之5到10倍。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該丁二烯濃度較佳為0.5%至50%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於當該方法係以不連續方式實施時，該丁二烯濃度為反應介質重量0.2至30重量%。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於當該方法係以連續方式實施時，該丁二烯濃度為反應介質重量0.2至10重量%。
10. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該羥蒾基化反應係在3-戊烯酸中進行的。
11. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該羥蒾基化反應係在90℃到200℃的溫度下進行的。
12. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該巴豆基氯係用所含丁二烯和鹽酸就地 (in situ) 形成者。
13. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該巴豆基-鈀 π -錯合物係用所含丁二烯和可溶於反應介質中的鈀鹽就地 (in situ) 形成者。
14. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於反應混合物中的水濃度係保持在相對於該反應混合物的重量為低於或等於8%之值。
15. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於反應混合物中的水濃度係保持在相對於該反應混合物的重量為低於或等於5%之值。
16. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於整體Cl/Pd 莫耳比為低於或等於100。
17. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於整體Cl/Pd 莫耳比為低於或等於20。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂