

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910090671.0

[51] Int. Cl.

C07C 47/34 (2006.01)

C07C 45/30 (2006.01)

C07C 45/29 (2006.01)

[43] 公开日 2010年3月17日

[11] 公开号 CN 101671242A

[22] 申请日 2009.9.2

[21] 申请号 200910090671.0

[71] 申请人 烟台显华化工科技有限公司

地址 264006 山东省烟台市烟台开发区 F-12 小区甬江三支路6号

[72] 发明人 张安 官贵文 王晓光 寇可雨
唐志林 王浩 尹朋朋

[74] 专利代理机构 北京双收知识产权代理有限公司

代理人 左明坤

权利要求书1页 说明书4页

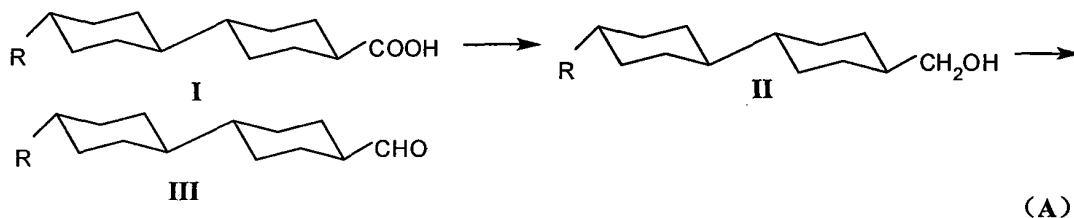
[54] 发明名称

反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法

[57] 摘要

本发明公开了一种重要液晶中间体反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法,将反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲酸,在硼氢化物存在下发生还原反应,制得相应的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醇,然后将得到相应的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醇(II),在取代TEMPO、溴化钠、次氯酸钠存在下发生其氧化反应,得到相应的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛(III)。本发明的合成成本低廉、有利于工业化生产、污染小、后续反应不涉及环己烷的构型转换。

1、反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法，其分子式结构式如(III)，式中R为碳原子数为1~7的直链烷基，其特征在于它的合成路线如下式(A)：



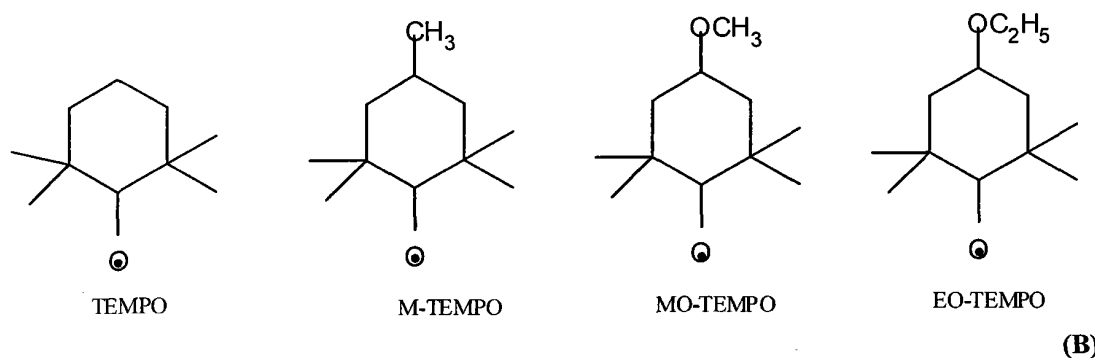
2、如权利要求1所述的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 将反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲酸(I)，在硼氢化物存在下发生还原反应，制得反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醇(II)；

2) 将反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醇(II)，在取代TEMPO、溴化钠、次氯酸钠存在下发生氧化反应，得到反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛(III)。

3、如权利要求2所述的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法，其特征在于，所述硼氢化物为硼氢化钾、硼氢化锂、硼氢化锌中的一种或几种组成的混合物。

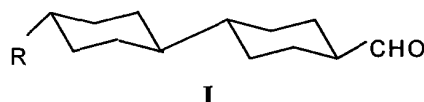
4、如权利要求2或3所述的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法，其特征在于，取代TEMPO为式(B)中的一种或几种组成的混合物：



反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法

技术领域

本发明涉及一种重要液晶中间体反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法，其结构式如(1)所示：



式中 R 为碳原子数为 1~7 的直链烷基。

背景技术

环己烷类液晶是含有环己烷骨架的液晶，因具有高度的稳定性，较宽的向列相温区而受到人们的青睐。用环己烷取代苯环后， π 电子体系减少，电荷分布密度降低，极化减弱，因而熔点较低，但其清亮点却有增加趋势。应用环己烷代替苯环的另一优点是粘度的降低。克服了目前仍广泛使用的含苯环骨架液晶黏度大、响应速度较慢的缺点，环己烷类液晶材料已日益成为中高档混合液晶材料不可缺少有效组分。反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛是合成这类液晶材料很重要的中间体，因此它的合成具有重要应用价值。中国专利 CN02103898.8 中介绍以反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲酸为原料，经氢化铝锂还原为反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醇，再经三氧化铬吡啶盐酸盐氧化生成反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛，此法所用原材料价格较高，且产生含铬废物，易造成污染环境。另外，中国专利 CN101062889A 中介绍了以 1-甲氧基次甲基-4-(反-4'-烷基环己基)环己烷为原料，硅胶固载磺酸为催化剂，经水解、异构化，制得反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛，但由于原材料非纯反式产品，在合成出醛后需要进行顺反转位反应，无论他的转位条件多么优秀，都只能达到一个顺反平衡点，而不可能为完全反式。为了保证烯烃产品的纯反式（顺式不稳定，且无液晶态），链烯产品必须进行多次重结晶纯化，才能把高含量的顺式结构产品去除掉，由于该类化合物熔点很低，必然造成成品收率很低。因此上述路线不能提供成本较低的产品。

在中国专利 101244977 中提供了另外一条合成路线：



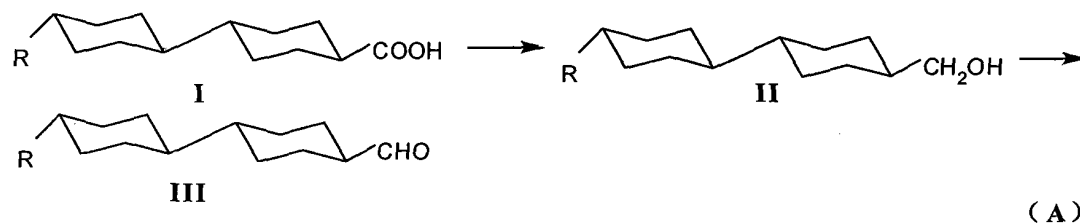
存在的问题：1、酰氯污染大。副产物二氧化硫和氯化氢气体对环境污染大，对操作工人健康威胁大。2、还原过程中使用了钨碳催化剂，属于贵金属催化剂，而且不可套用，成本高。3、还原过程中使用了三乙基硅烷，属闪点低（F.P. -3

℃) 易燃液体, 工业化危险性大, 同时成本也很高。

发明内容

本发明的目的是提供一种成本低廉、有利于工业化生产、污染小、后续反应不涉及环己烷的构型转换的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法。

本发明的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法, 其结构式如(III), 式中R为碳原子数为1~7的直链烷基, 它的合成路线如下式(A):



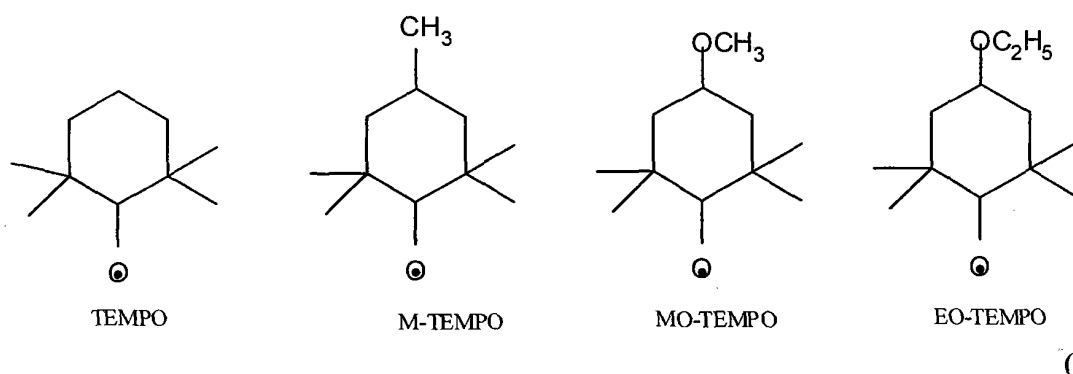
本发明的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法, 包括以下步骤:

1) 将反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲酸(I), 在硼氢化物存在下发生还原反应, 制得反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醇(II);

2) 将得到相应的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醇(II), 在取代TEMPO、溴化钠、次氯酸钠存在下发生氧化反应, 得到反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛(III)。

本发明的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法, 其中硼氢化物为硼氢化钾、硼氢化锂、硼氢化锌中的一种或几种组成的混合物。

本发明的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法, 其中取代TEMPO为式(B)中的一种或几种组成的混合物:



本发明的反-4-(反-4'-烷基环己基)环己基甲醛的合成方法有益效果是:

- 1、反-4-(反-4'-正丙基环己基)环己基甲酸易于合成, 因此价格便宜;
- 2、反-4-(反-4'-正丙基环己基)环己基甲酸性质稳定, 有利于工业化生产;
- 3、所用的反应原料污染低;
- 4、反-4-(反-4'-正丙基环己基)环己基甲酸能够保证顺式产品含量低于0.1%, 其后续反应不涉及环己烷的构型转换, 对后续产品的合成非常有利。

下面通过具体实施方式进一步对本发明进行说明。

具体实施方式

实施例 1：丙基双环己基甲醇的合成

在 2L 反应瓶中入四氢呋喃 400 克，持续通氮气。开启搅拌，打开冷凝水，从瓶口快速加入 100 克氯化锌和 32 克硼氢化钾。分批加入反-4-(4'-正丙基环己基)环己基甲酸 90 克，加完后先在室温搅拌反应 2 小时，然后升温至回流，反应 3 小时，停止保温，通循环水降温至室温，进行后处理。

加入 10% 盐酸 100 克，搅拌 1 小时。用 500 克甲苯萃取反应液，合并有机相，水洗至中性，用无水硫酸镁 10 克干燥 24 小时。抽滤，真空脱溶至干，得 75 克产品，收率为 88%，纯度为 99% (GC)。Mp:127.0°C。

实施例 2：戊基双环基甲醇的合成

由 5L 反应瓶中入四氢呋喃 800 克，持续通氮气。开启搅拌，打开冷凝水，从瓶口快速加入硼氢化锌 140 克。少量多次加入反-4-(4'-正戊基环己基)环己基甲酸 193 克。加完后先在室温搅拌反应 2 小时，然后升温至回流反应 3 小时，停止保温，通循环水降温至室温，进行后处理。

加入 10% 盐酸 200 克，搅拌 1 小时。用 1000 克甲苯萃取反应液，合并有机相，水洗至中性，用无水硫酸镁 20 克干燥 24 小时。抽滤，真空脱溶至干，得 118.4 克产品，收率为 89%，纯度为 99% (GC)。

实施例 3：丙基双环己基甲醛的合成

2L 三口瓶用氮气保护，通过瓶口加入二氯甲烷 800 克，打开搅拌。通过瓶口加入反-4-(4'-正戊基环己基)环己基甲醇 25 克。然后从瓶口小心加入 8.2 克 MO-TEMPO，溴化钾 0.25 克，降温至 0°C 以下，准备滴加次氯酸钠溶液。

将有效氯含量为 10% 的次氯酸钠溶液 280 克滴加到反应瓶中，由于滴加时放热剧烈，滴加温度控制在 5°C 以下。滴毕，于 5°C 以下保温 1 小时(Hr)，停止搅拌。

反应液转移到 2L 分液漏斗中，静置 20 分钟，分出下层有机相，水相用二氯甲烷 260 克萃取，合并有机相，用 10% 的碳酸氢钠溶液 300 克洗涤，再用 15% 的硫代硫酸钠溶液 300 克洗涤，最后水洗至中性，有机相，加入干燥剂无水硫酸镁 50 克干燥 8 小时。

抽滤，浓缩至干，得产品 22 克，收率为 88%，纯度为 98%。

GC-MS (EI): 236(M+), 218, 205, 192, 111, 95, 69, 55, 41

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2918, 2850, 2704, 1727, 1448, 956, 923

实施例 4：戊基双环基甲醛

5 升三口瓶用氮气保护，通过瓶口加入二氯甲烷 1600 克，打开搅拌。通过瓶口加入反-4-(4'-正戊基环己基)环己基甲醇 58 克。然后从瓶口小心加入 21.1 克

EO-TEMPO, 溴化钾 0.5 克, 降内温至 0℃ 以下, 准备滴加次氯酸钠溶液。

将有效氯含量为 10% 的次氯酸钠溶液 560 克滴加到反应瓶中, 由于滴加时放热剧烈, 滴加温度控制在 5 度以下。℃ 以下。滴毕, 于 5℃ 以下保温 1 小时(Hr), 停止搅拌。

反应液转移到 10L 分液漏斗中, 静置 20 分钟, 分出下层有机相, 水相用二氯甲烷 600 克萃取两遍, 合并有机相, 用 10% 的碳酸氢钠溶液 600 克洗两遍, 再用 15% 的硫代硫酸钠溶液 600 克洗一遍, 最后水洗至中性, 有机相, 加入干燥剂无水硫酸镁 100 克干燥 8 小时。

抽滤, 浓缩至干, 得产品 49 克, 收率为 85%, 纯度为 98.5%。

GC-MS (EI): 264(M+), 246, 232

IR (KBr) ν /cm⁻¹: 2918, 2849, 2709, 1721, 1447, 952, 923

实施例 5: 丙基双环己基乙烯

搅拌及氮气保护下, 向 500ml 三口瓶中 23.6 克 (0.1mol) 丙基双环己基甲醛, 在冰盐浴 -5℃ 以下, 加入 53.5 克 (0.15mol) 溴甲烷三苯基膦盐及干燥的 250ml 四氢呋喃, 少量多次加入 17 克 (0.15mol) 叔丁醇钾, 反应 2 小时, 自然升温至室温, 再继续反应 1 小时。滴加饱和碳酸氢水溶液 250ml, 分出有机层, 用 3×60ml 正庚烷萃取水层, 合并有机相, 用 2×100ml 水洗涤至中性, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 残余物, 加入 100ml 正庚烷, 过硅胶柱, 以正庚烷为洗脱剂, 合并有机相, 脱溶, 得粗品。将该粗品用石油醚: 无水乙醇 = 3: 1 的比例进行一次重结晶, 可得到顺式 < 0.1% 的产品, 收率为 85%。

MS (m/z): 234(M+), 205, 191, 109, 95, 69, 55, 41

H-NMR: δ (CCl₄) 1-1.25 (m, 7 H, 烷基链上的氢), 1.28-2 (m, 20 H, 环上的氢), 4.9-5.9 (3 H, 双键上的氢);

元素分析: C, 87.1, H 21.9 (理论值); C, 87.2, H, 21.8 (实测值)

实施例 6: 丙基双环己基丙烯

搅拌及氮气保护下, 向 500ml 三口瓶中 23.6 克 (0.1mol) 丙基双环己基甲醛, 在冰盐浴 -5℃ 以下, 加入 55.7 克 (0.15mol) 溴乙烷三苯基膦盐及干燥的 250ml 四氢呋喃, 少量多次加入 17 克 (0.15mol) 叔丁醇钾, 反应 2 小时, 自然升温至室温, 再继续反应 1 小时。滴加饱和碳酸氢水溶液 250ml, 分出有机层, 用 3×60ml 正庚烷萃取水层, 合并有机相, 用 2×100ml 水洗涤至中性, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 残余物, 加入 100ml 正庚烷, 过硅胶柱, 以正庚烷为洗脱剂, 合并有机相, 脱溶, 得粗品。

将该粗品用石油醚: 无水乙醇 = 3: 1 的比例进行三次重结晶, 可得到顺式 < 0.1% 的产品, 收率为 65%。