

[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 200610070271.X

[51] Int. Cl.

C07C 13/28 (2006.01)

C07C 5/00 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C09K 19/10 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月16日

[11] 公开号 CN 1962580A

[22] 申请日 2006.11.20

[21] 申请号 200610070271.X

[71] 申请人 烟台万润精细化工有限责任公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区  
五指山路 11 号(万润技术部王继华)

[72] 发明人 易朝辉 葛立权 林华强 姜雪松  
张鑫鑫 崔振杰

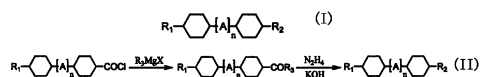
权利要求书 2 页 说明书 5 页

## [54] 发明名称

一种利用格氏反应来制备双环己烷类单液晶的方法

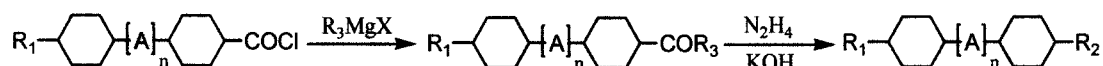
## [57] 摘要

本发明涉及一种制备双环己烷类单液晶的方法，属于单液晶的制备方法技术领域。一种利用格氏反应来制备双环己烷类单液晶的方法，其结构代表式为：(图 I)，其特征合成路线为(图 II)其中  $R_1, R_2 = C_2 \sim C_{10}$ ， $R_3 = C_1 \sim C_9$  的直链烷基；X 为 Cl 或 Br 或 I；A =  $C_2H_4$ ，或者环己烷；n = 0 或 1。该制备方法具有对生产设备要求低，工艺简单，生产成本低，而且对环境友好的特点，所以特别适于 4, 4' - 烷基取代的双环己烷类单液晶的工业化生产。



1、一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法，该双环己烷类单体液晶的结构代表式为  $R_1-\text{C}_6\text{H}_{10}-\{A\}_n-\text{C}_6\text{H}_{10}-R_2$ ，其中  $R_1=C_2\sim C_{10}$  的直链烷基； $R_2=C_2\sim C_{10}$  的直链烷基； $A=C_2H_4$  或者环己基； $n=0$  或 1，其特征在于制备方法为采用  $R_1-\text{C}_6\text{H}_{10}-\{A\}_n-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{COCl}$  作为起始原料与直链卤代烷的格氏试剂反应制备酮，再通过乌尔夫-凯惜纳-黄鸣龙还原反应制得双环己烷类单体液晶，

合成路线为



其中  $R_1, R_2=C_2\sim C_{10}$ ， $R_3=C_1\sim C_9$  的直链烷基； $X$  为 Cl 或 Br 或 I； $A=C_2H_4$ ，或者环己烷； $n=0$  或 1。

2、按权利要求 1 所述一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法，其特征在于用于格氏反应的卤代物为氯代烷或溴代烷或碘代烷。

3、按权利要求 1 所述一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法，其特征在于反应中格氏试剂的用量为酰氯摩尔数的 100%~150%。

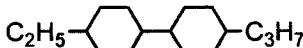
4、按权利要求 3 所述一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法，其特征在于反应中格氏试剂的用量为酰氯摩尔数的 100-110%。

5、按权利要求 1 所述一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法，其特征在于反应所用溶剂为乙醚或 THF 或二氧六环惰性醚类溶剂。

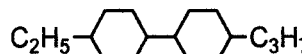
6、按权利要求 1 所述一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法，其特征在于反应温度为  $-70\sim 60^\circ\text{C}$ ；反应时间为 0.5~8 小时。

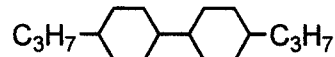
7、按权利要求 6 所述一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法，其特征在于反应温度为  $20\sim 30^\circ\text{C}$ ；反应时间为 2~3 小时。

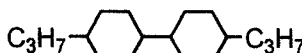
8、按权利要求 1-6 中任一权利要求所述一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法，其特征在于（反，反）-4-乙基-4'-丙基-1, 1'-双环

己烷 [结构式:  ] 的制备

将 (反, 反) -4- (4'-乙基环己基) 环己基甲酰氯, 甲苯投入到反应瓶中, 水浴降温, 保持内温 20°C 滴加  $C_3H_7MgBr$  的 THF 溶液, 滴加完毕后于 20°C 保温 2 小时, 然后加入水和浓盐酸, 分出有机相, 水洗 3 次至中性, 脱去甲苯, 得到白色固体;

转入瓶中, 加入二甘醇, 氢氧化钾, 水合肼, 升温至 130°C 保温 3 小时, 然后升温蒸馏至 200°C 保温 3 小时, 降温到 100°C 以下, 加入甲苯和水, 搅拌 10 分钟, 静置分相, 水相用甲苯萃取一次, 有机相用水洗至中性, 脱尽溶剂, 用石油醚作溶剂柱层析, 得到无色液体, 用乙醇重结晶一次, 真空干燥, 得到 (反, 反) -4-乙基-4'-丙基-1, 1'-双环己烷 [结构式:  ]。

9、按权利要求 1-6 中任一权利要求所述一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法, 其特征在于 (反, 反) -4-丙基-4'-丙基-1, 1'-双环己烷 [结构式:  ] 的制备

将 (反, 反) -4- (4'-丙基环己基) 环己基甲酰氯, 甲苯投入到反应瓶中, 水浴降温, 保持内温 20°C 滴加  $C_3H_7MgBr$  的 THF 溶液, 滴加完毕后于 20°C 保温 2 小时, 然后加入水和浓盐酸, 分出有机相, 水洗 3 次至中性, 脱去甲苯, 得到白色固体, 转入三口瓶中, 加入二甘醇, 氢氧化钾, 水合肼, 升温至 130°C 保温 3 小时, 然后升温蒸馏至 200°C 保温 3 小时, 降温到 100°C 以下, 加入甲苯和水, 搅拌 10 分钟, 静置分相, 水相用甲苯萃取一次, 有机相用水洗至中性, 脱尽溶剂, 用石油醚作溶剂柱层析, 得到白色固体, 用石油醚重结晶一次, 真空干燥, 得到 (反, 反) -4-丙基, 4'-丙基-1, 1'-双环己烷 [结构式:  ]。

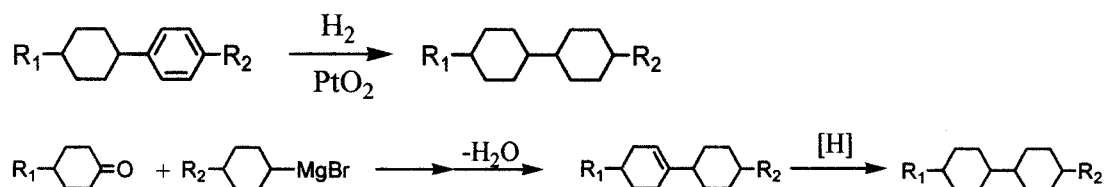
## 一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法

## 技术领域:

本发明涉及一种制备双环己烷类单体液晶的方法,尤其是一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法,属于单体液晶的制备方法技术领域。

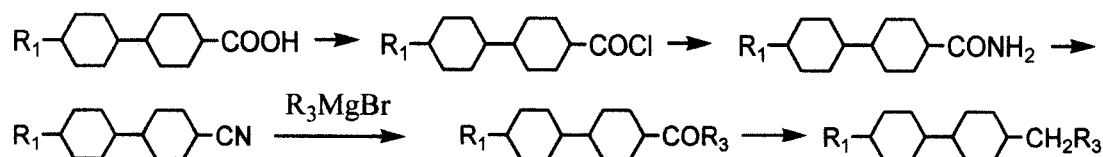
## 背景技术:

4, 4'-烷基取代双环己烷类单体液晶一般都有着较宽的液晶相区间,很低的粘度,很高的介电常数,并且与其他液晶有着良好的相容性,广泛的应用在STN, TFT 液晶配方中。Merck 公司于专利 DE19528085 以及 US4868341 中公开了以下的合成方法:



这两种方法的缺陷在于所得到的产品中不可避免的存在大量环己烷顺式构型的杂质,极大地影响了产品的得率,造成了极高的生产成本,而且其中第一种方法使用了昂贵的铂催化剂,并且由于反应在极高的温度压力下进行,对生产设备的要求非常高,这也导致该方法很难用于实际生产。

随后 Merck 公司在专利 DE332173 中又公开了另外一种合成方法:



该方法虽然避免了生成过多的环己烷顺式构型杂质,但由于路线过长也将导致产品得率下降以及原料成本和生产成本上升。

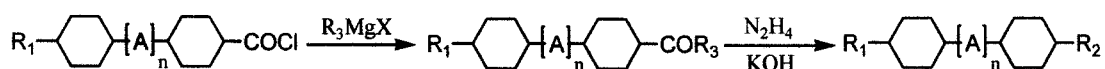
本发明的目的在于克服上述现有技术存在的缺点,提供一种能够降低原料

成本和生产成本、减化生产设备要求、来满足工业生产需要的 4, 4'-烷基取代双环己烷类单体液晶的制备方法。

本发明的目的可以通过以下措施来达到

## 发明内容

一种利用格氏反应来制备双环己烷类单体液晶的方法，该双环己烷类单体液晶的结构代表式为  $R_1-\text{C}_6\text{H}_{10}-\{A\}_n-\text{C}_6\text{H}_{10}-R_2$ ，其中  $R_1=C_2\sim C_{10}$  的直链烷基； $R_2=C_2\sim C_{10}$  的直链烷基； $A=C_2H_4$  或者环己基； $n=0$  或 1，其特殊之处在于该双环己烷类单体液晶的制备方法为采用  $R_1-\text{C}_6\text{H}_{10}-\{A\}_n-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{COCl}$  作为起始原料与直链卤代烷的格氏试剂反应制备酮，再通过乌尔夫-凯惜纳-黄鸣龙还原反应制得双环己烷类单体液晶。合成路线如下所示：



其中  $R_1, R_2=C_2\sim C_{10}$ ， $R_3=C_1\sim C_9$  的直链烷基； $X$  为 Cl 或 Br 或 I； $A=C_2H_4$ ，或者环己烷； $n=0$  或 1；

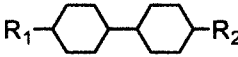
格氏反应的卤代物为氯代烷，溴代烷，碘代烷，其中优选溴代烷；格氏试剂的用量为酰氯摩尔数的 100%~150%，其中优选 100-110%；反应所用溶剂为乙醚，THF，二氧六环等惰性醚类溶剂，其中优选 THF；反应温度为 -70~60℃，其中优选 20-30℃；反应时间为 0.5~8 小时，其中优选 2-3 小时。

本发明与现有技术相比，有如下积极效果：

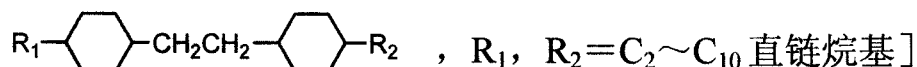
- (1) 避免了因在产品中引入大量的环己烷顺式构型异构体所导致的产品得率的大幅度下降，很大程度上降低了成本。
- (2) 减少了反应步骤，避免了将酰氯转化为酰胺再脱水制脲的过程，缩短了合成周期，从而降低了生产成本。
- (3) 避免了使用承压 200 个大气压以上的压力设备，降低了生产设备要求，在

工业生产上更加具备可行性。

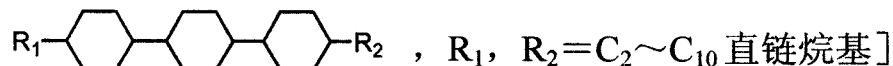
本发明公开的 4, 4'-烷基取代双环己烷类单体液晶的制备方法, 适用于下列单体液晶:

(反, 反)-4-烷基-4'-烷基-1, 1'-双环己烷 [结构式:  , R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 直链烷基]

1-(反-4-烷基环己基)-2-(反-4'-烷基环己基)乙烷 [结构式:



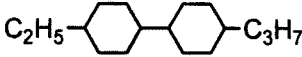
(反, 反, 反)-4-烷基-4''-烷基-[1, 1', 4', 1'']三环己烷 [结构式:



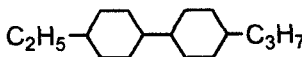
### 具体实施方式

以下给出本发明的具体实施方式, 用来对本发明作进一步说明, 但本发明并不局限于以下实施方式。

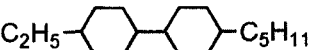
#### 实施例 1

(反, 反)-4-乙基-4'-丙基-1, 1'-双环己烷 [结构式:  ] 的制备

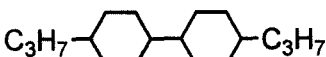
将 128g (0.5mol) (反, 反)-4-(4'-乙基环己基)环己基甲酰氯, 400ml 甲苯投入到 2 升反应瓶中, 水浴降温, 保持内温 20℃滴加 0.5mol C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr 的 500ml THF 溶液, 滴加完毕后于 20℃保温 2 小时, 然后加入 700ml 水和 20ml 浓盐酸, 分出有机相, 水洗 3 次至中性, 脱去甲苯, 得到 133g 白色固体。转入 2 升三口瓶中, 加入 640ml 二甘醇, 98g 氢氧化钾, 125g 水合肼, 升温至 130℃保温 3 小时, 然后升温蒸馏至 200℃保温 3 小时, 降温到 100℃以下, 加入 400ml 甲苯和 700ml 水, 搅拌 10 分钟, 静置分相, 水相用 150ml 甲苯萃取一次, 有机相用 600ml × 4 水洗至中性, 脱尽溶剂, 用石油醚作溶剂柱层析, 得到 112g

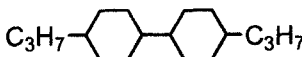
无色液体，用 1.5ml/g 的乙醇重结晶一次，真空干燥，得到 78g (反, 反) -4-丙基-4'-丙基-1, 1'-双环己烷 [结构式:  ], mp: -3.4~3.0°C, cp: 68.0~68.2°C, GC: 99.9%。

用类似的制备方法，可以得到以下单体液晶：

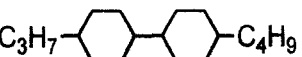
(反, 反) -4-乙基-4'-戊基-1, 1'-双环己烷 [结构式:  ], GC: 99.9%, mp: 16°C, cp: 77°C。

## 实施例 2

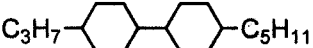
(反, 反) -4-丙基-4'-丙基-1, 1'-双环己烷 [结构式:  ] 的制备

将 135g (0.5mol) (反, 反) -4-(4'-丙基环己基) 环己基甲酰氯, 400ml 甲苯投入到 2 升反应瓶中, 水浴降温, 保持内温 20°C 滴加 0.5mol  $C_3H_7MgBr$  的 500ml THF 溶液, 滴加完毕后于 20°C 保温 2 小时, 然后加入 700ml 水和 20ml 浓盐酸, 分出有机相, 水洗 3 次至中性, 脱去甲苯, 得到 140g 白色固体, 转入 2 升三口瓶中, 加入 600ml 二甘醇, 92g 氢氧化钾, 125g 水合肼, 升温至 130°C 保温 3 小时, 然后升温蒸馏至 200°C 保温 3 小时, 降温到 100°C 以下, 加入 400ml 甲苯和 700ml 水, 搅拌 10 分钟, 静置分相, 水相用 150ml 甲苯萃取一次, 有机相用 600ml  $\times$  4 水洗至中性, 脱尽溶剂, 用石油醚作溶剂柱层析, 得到 112g 白色固体, 用 0.5ml/g 的石油醚重结晶一次, 真空干燥, 得到 87.5g (反, 反) -4-丙基, 4'-丙基-1, 1'-双环己烷 [结构式:  ], mp: 63.8~64.3°C, cp: 81.6~81.8°C。GC: 99.9%。

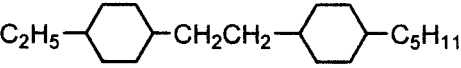
用类似的制备方法，可以得到以下单体液晶

(反, 反) -4-丙基-4'-丁基-1, 1'-双环己烷 [结构式:  ] GC: 99.9%, mp: -8°C, cp: 94°C。

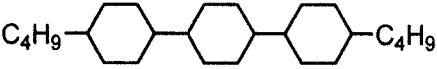
(反, 反) -4-丙基-4'-戊基-1, 1'-双环己烷 [结构

式:  ] GC: 99.9%, mp: 22°C, cp: 56°C。

### 实施例 3

操作同实施例 2, 采用反-4-(2-(反-4'-乙基环己基)乙基)环己基甲酰氯以及  $C_4H_9MgBr$  为原料可以制得 1-(反-4-乙基环己基)-2-(反-4'-戊基环己基)乙烷[结构式:  ]。GC: 99.9%, mp: 2.5°C, cp: 76°C。

### 实施例 4

操作同实施例 2, 采用反-4-(4'-(4''-丁基环己基)环己基)环己基甲酰氯以及  $C_3H_7MgBr$  为原料可以制得(反, 反, 反)-4, 4''-二丁基-[1, 1', 4', 1'']三环己烷[结构式:  ]。GC: 99.9%, mp: 104°C, cp: 265°C。