



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102329332 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201110137421. 5

CN 101511761 A, 2009. 08. 19,

(22) 申请日 2011. 05. 25

CN 101535229 A, 2009. 09. 16,

(30) 优先权数据

WO 2009144906 A1, 2009. 12. 03,

2010-119457 2010. 05. 25 JP

CN 102046572 A, 2011. 05. 04,

WO 2010071227 A1, 2010. 06. 24,

(73) 专利权人 高砂香料工业株式会社

审查员 赵立立

地址 日本东京都

(72) 发明人 伊藤央德 堀容嗣

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C07F 5/06(2006. 01)

B01J 31/14(2006. 01)

C07C 35/17(2006. 01)

C07C 29/56(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007039366 A1, 2007. 04. 12,

CN 101087746 A, 2007. 12. 12,

CN 101133067 A, 2008. 02. 27,

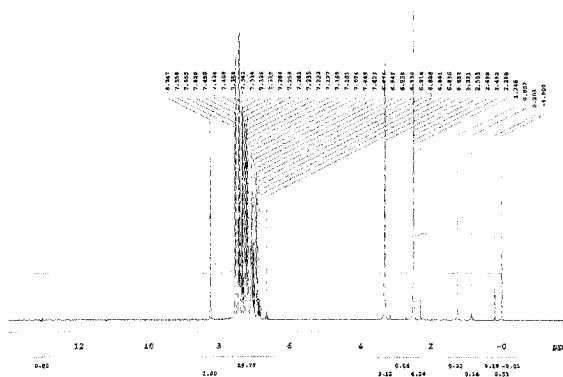
权利要求书4页 说明书27页 附图4页

(54) 发明名称

有机铝化合物

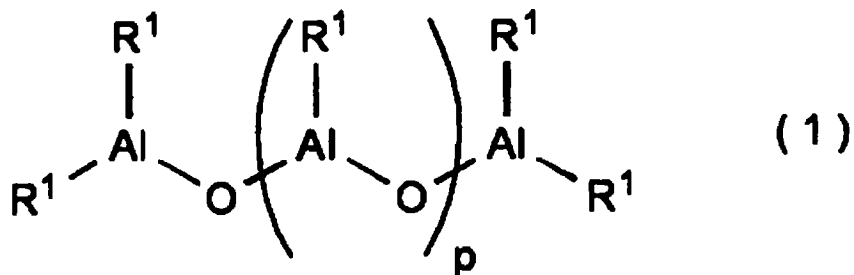
(57) 摘要

本发明涉及有机铝化合物。提供一种通过香茅醛的高度选择性环化反应获得高非对映选择性的异薄荷醇的催化剂。本发明涉及有机铝化合物,其通过使至少一种有机铝氧基化合物与至少一种羟基化合物反应获得,所述有机铝氧基化合物选自由链状铝氧烷、环状铝氧烷和双(二烷基铝氧基)烷基硼烷组成的组,所述羟基化合物选自由二芳基苯酚、双(二芳基苯酚)化合物、联芳基二醇、二甲醇和硅烷醇组成的组。



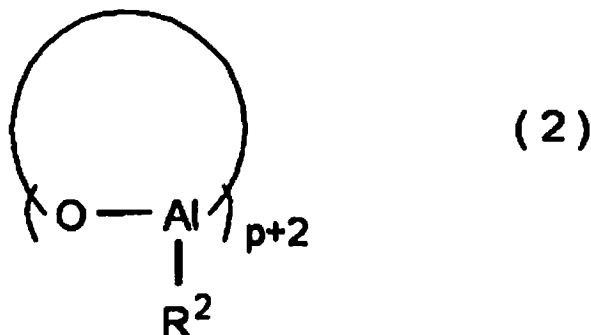
1. 一种有机铝化合物,其通过至少一种有机铝氧基化合物与至少一种羟基化合物反应获得,所述至少一种有机铝氧基化合物选自由以下通式(1)表示的链状铝氧烷、由以下通式(2)表示的环状铝氧烷和由以下通式(3)表示的双(二烷基铝氧基)烷基硼烷组成的组,所述至少一种羟基化合物选自由以下通式(4)表示的二芳基苯酚、由以下通式(5)表示的双(二芳基苯酚)化合物、由以下通式(6)表示的联芳基二醇、由以下通式(7)表示的二甲醇和由以下通式(8)表示的硅烷醇组成的组:

[化学式1]



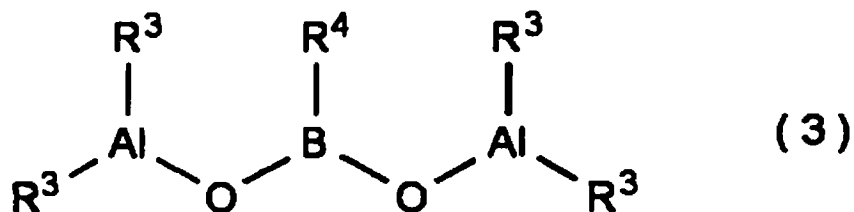
其中R¹表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基,并且多个R¹可相同或不同;以及p为整数0-40;

[化学式2]



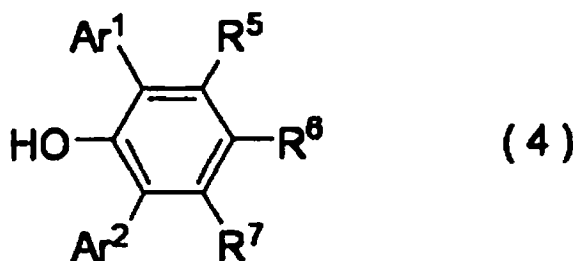
其中R²表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基;以及p为整数0-40;

[化学式3]



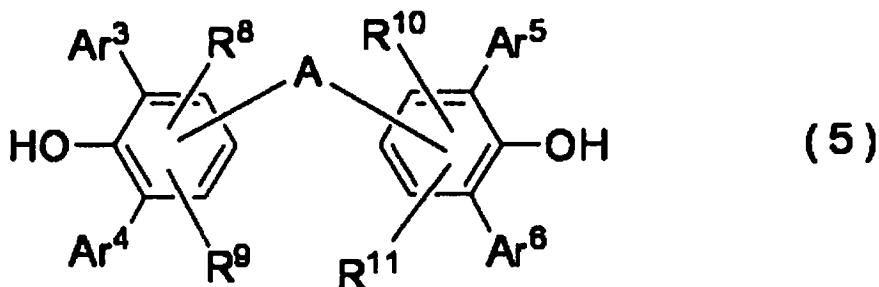
其中R³表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基,并且多个R³可相同或不同;以及R⁴表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基;

[化学式4]



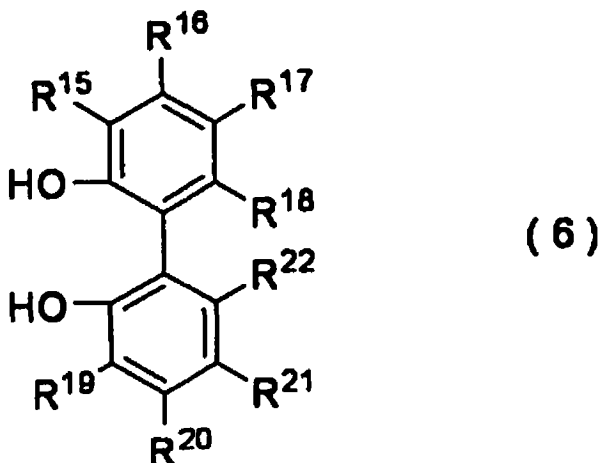
其中Ar¹和Ar²各自独立地表示可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基,或可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基;R⁵、R⁶和R⁷各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链;以及R⁵与R⁶,或者R⁶与R⁷可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基;

[化学式5]



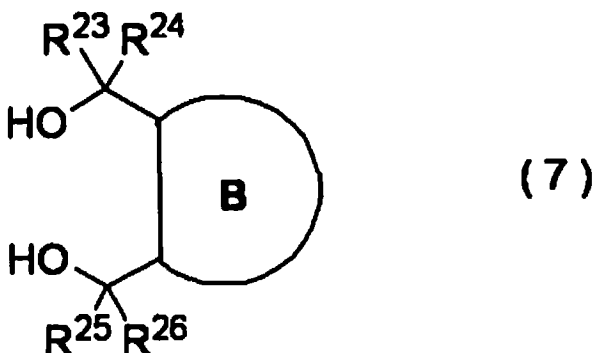
其中Ar³、Ar⁴、Ar⁵和Ar⁶各自独立地表示可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基,或可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基;R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链;R⁸与R⁹,和/或R¹⁰与R¹¹可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基;和R⁸或R⁹和/或R¹⁰或R¹¹可与A结合以形成环状芳香环或非芳香环;并且A为(1)单键,(2)可含有取代基和/或不饱和键的具有1-25个碳原子的线性或支化和/或环状的烃基,(3)可含有取代基的具有6-15个碳原子的亚芳基,(4)可含有取代基的具有2-15个碳原子的亚杂芳基,(5)选自由-O-、-S-、-N(R¹²)-、-S(O)-、-C(O)-、-S(O)₂-、-P(R¹²)-、-(R¹²)P(O)-和-Si(R¹³R¹⁴)-组成的组中的官能团或杂元素,其中R¹²至R¹⁴各自独立地表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基或可含有取代基的具有6-10个碳原子的芳基;

[化学式6]



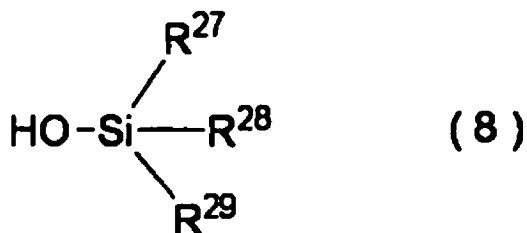
其中R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹和R²²各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、具有5-8个碳原子的脂环基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链,并且R¹⁵与R¹⁶、R¹⁶与R¹⁷、R¹⁷与R¹⁸、R¹⁵与R²²、R¹⁹与R²⁰、R²⁰与R²¹以及R²¹与R²²中至少一对可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基;

[化学式7]



其中R²³、R²⁴、R²⁵和R²⁶各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-8个碳原子的全卤烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链;R²³与R²⁴和/或R²⁵与R²⁶可彼此结合以形成可具有杂元素的3元至9元环;并且环B为可具有杂元素的3元至8元环;以及

[化学式8]

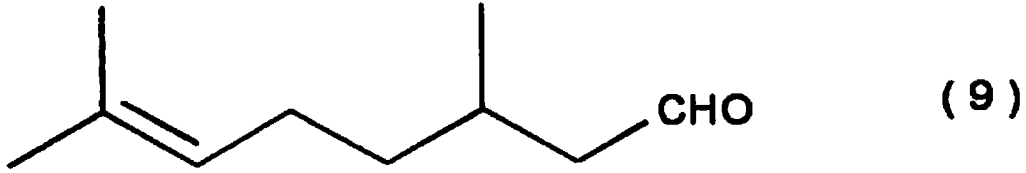


其中R²⁷、R²⁸和R²⁹各自独立地表示具有1-10个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环

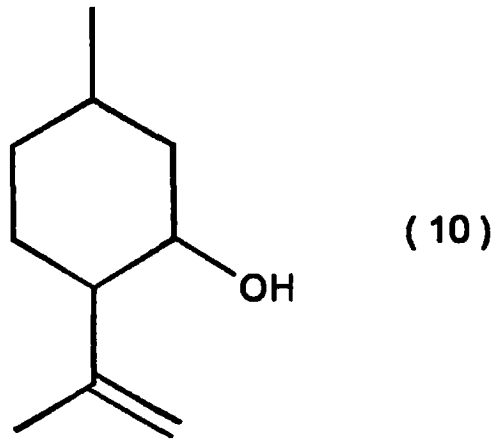
基、具有7-12个碳原子的芳烷基、可含有取代基的具有6-10个碳原子的芳基、可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基、或聚合物链。

2. 一种由以下式(10)表示的异胡薄荷醇的生产方法,其包括使用根据权利要求1所述的有机铝化合物作为催化剂选择性环化由以下式(9)表示的香茅醛;

[化学式9]

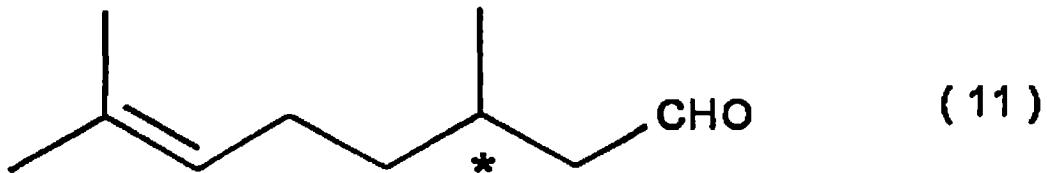


[化学式10]



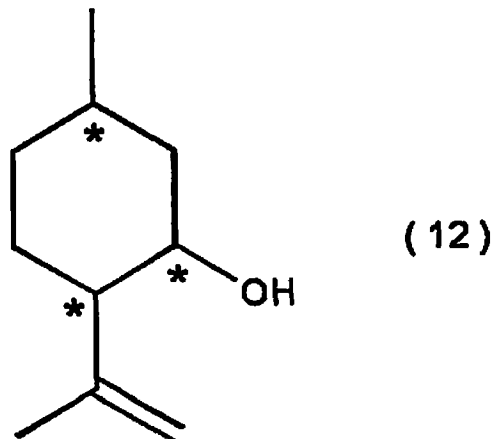
3. 一种由以下式(12)表示的光学活性的异胡薄荷醇的生产方法,其包括使用根据权利要求1所述的有机铝化合物作为催化剂选择性环化由以下式(11)表示的香茅醛;

[化学式11]



其中*是指不对称碳原子

[化学式12]



其中*是指不对称碳原子。

有机铝化合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2010年5月25日提交的日本专利申请2010-119457的优先权,在此将其全部内容主旨引入以作参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及有机铝化合物,其通过有机铝氧基化合物(organoaluminumoxy compound)与羟基化合物反应获得。本发明进一步涉及使用有机铝化合物作为催化剂。本发明进一步涉及异胡薄荷醇的生产方法,其通过使用有机铝化合物作为催化剂环化香茅醛。

背景技术

[0004] 通常,薄荷醇、特别是1-薄荷醇作为具有新鲜感觉的香料或香味剂是非常重要的,并且其用途非常广泛。作为薄荷醇的合成方法,已知通过旋光拆开获得d1-薄荷醇的方法和通过不对称合成方法获得薄荷醇的方法(非专利文献1)。在通过不对称合成方法的1-薄荷醇的生产步骤中,1-薄荷醇通过氢化作为前体的1-异胡薄荷醇获得。然而,为了合成1-异胡薄荷醇,d-香茅醛的选择性环化反应是重要步骤。

[0005] 作为d-香茅醛的选择性环化反应,已进行公开的方法,即,使用溴化锌作为催化剂的1-异胡薄荷醇的生产(专利文献1)。在此情况下,作为非对映选择性,1-异胡薄荷醇和其它异构体之间的比例为约90%。

[0006] 报道了通过硅氧化铝催化剂的选择性环化反应(专利文献2和3)。在此情况下,非对映选择性高达96%。

[0007] 报道了通过三(2,6-二芳基苯氧基)铝和其类似催化剂的选择性环化反应(专利文献4-8)。在那些专利文献中,形成的异胡薄荷醇的非对映选择性为约96%。

[0008] 另一方面,关于具有作为衍生自酒石酸的配体的二醇骨架的铝催化剂,有许多报道(专利文献9)(非专利文献2-5)。然而,那些报道各自仅与具有阳离子配合物或具体取代基如卤素基团和氨基羟基的铝催化剂有关。

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:JP-B-59-45661

[0011] 专利文献2:JP-T-2009-510005(此处使用的术语"JP-T"是指公布的PCT专利申请的日文译文)

[0012] 专利文献3:JP-T-2009-510006

[0013] 专利文献4:JP-A-2002-212121

[0014] 专利文献5:JP-T-2008-524287

[0015] 专利文献6:JP-T-2008-538101

[0016] 专利文献7:DE-A-102005023953

[0017] 专利文献8:W02009/144906

[0018] 专利文献9:美国专利6,166,260

[0019] 非专利文献

[0020] 非专利文献1:Synthetic Flavor or Fragrance(Enlarged edition),Motoichi Indo,The Chemical Daily Co.,Ltd.,pp.83-89,published March 22,2005

[0021] 非专利文献2:Synlett,1998,pp.1291-1293

[0022] 非专利文献3:Tetrahedron:Asymmetry,1991,Vol.2,No.12,pp.1295-1304

[0023] 非专利文献4:CROATIA CHEMICA ACTA,1996,69,pp.459-484

[0024] 非专利文献5:Russian Chemical Bulletin,2000,49,pp.460-465

发明内容

[0025] 然而,在专利文献1和2的方法中,异胡薄荷醇的非对映选择性不是如此令人满意。

[0026] 在专利文献3-5的催化剂中,形成的异胡薄荷醇的非对映选择性为96%以上。然而,用作催化剂前体的有机铝化合物使用对于水分和空气不稳定的化合物如三烷基铝,并且应注意催化剂制备。

[0027] 本发明涉及用于通过香茅醛的高选择性环化反应获得高非对映选择性的异胡薄荷醇的催化剂。另外,本发明涉及1-异胡薄荷醇的生产方法,所述1-异胡薄荷醇是1-薄荷醇重要的合成前体并可用作香料或香味剂的材料,特别是所述1-薄荷醇使用该催化剂通过d-香茅醛的高选择性环化反应而获得。

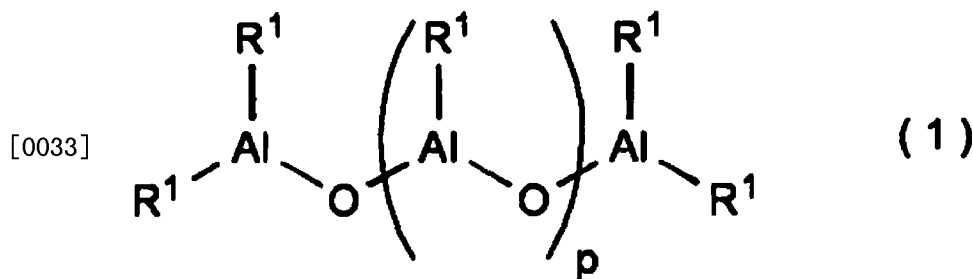
[0028] 作为深入研究以解决上述问题的结果,本发明人通过使相对稳定的有机铝化合物与各种羟基化合物反应成功地获得迄今为止尚未报道过的有机铝化合物。

[0029] 他们进一步发现,香茅醛通过使用有机铝化合物作为催化剂环化,并且以高产率利用以异构体的比例计为96%以上的高选择率获得在异胡薄荷醇、异异胡薄荷醇(isoisopulegol)、新异胡薄荷醇和新异异胡薄荷醇(neoisoisopulegol)的四种异构体中的异胡薄荷醇,已达到完成本发明。

[0030] 本发明提供以下有机铝化合物和生产异胡薄荷醇的方法。

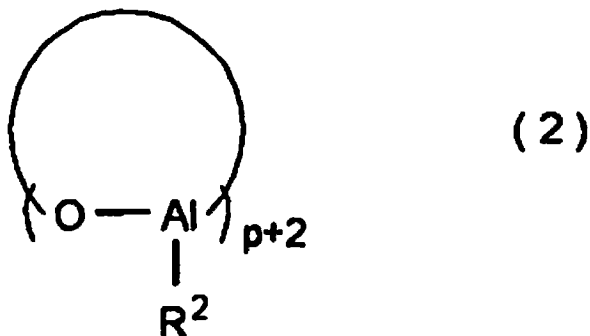
[0031] 1.一种有机铝化合物,其通过至少一种有机铝氧基化合物与至少一种羟基化合物反应获得,所述至少一种有机铝氧基化合物选自由以下通式(1)表示的链状铝氧烷、由以下通式(2)表示的环状铝氧烷和由以下通式(3)表示的双(二烷基铝氧基)烷基硼烷组成的组,所述至少一种羟基化合物选自由以下通式(4)表示的二芳基苯酚、由以下通式(5)表示的双(二芳基苯酚)化合物、由以下通式(6)表示的联芳基二醇、由以下通式(7)表示的二甲醇和由以下通式(8)表示的硅烷醇组成的组:

[0032] [化学式1]



[0034] 其中R¹表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基,并且多个R¹可相同或不同;以及p为整数0-40;

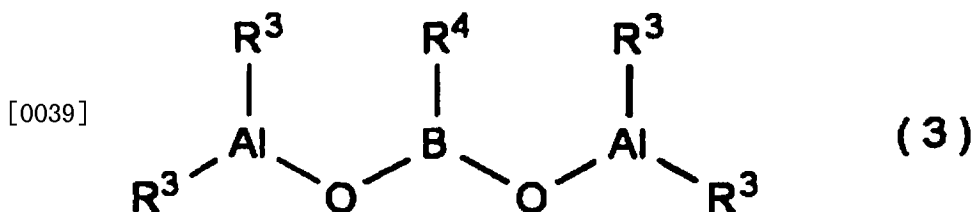
[0035] [化学式2]



[0036]

[0037] 其中 R^2 表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基；以及 p 为整数0-40；

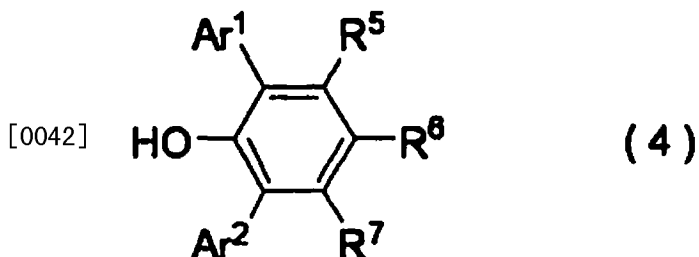
[0038] [化学式3]



[0039]

[0040] 其中 R^3 表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基，并且多个 R^3 可相同或不同；以及 R^4 表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基；

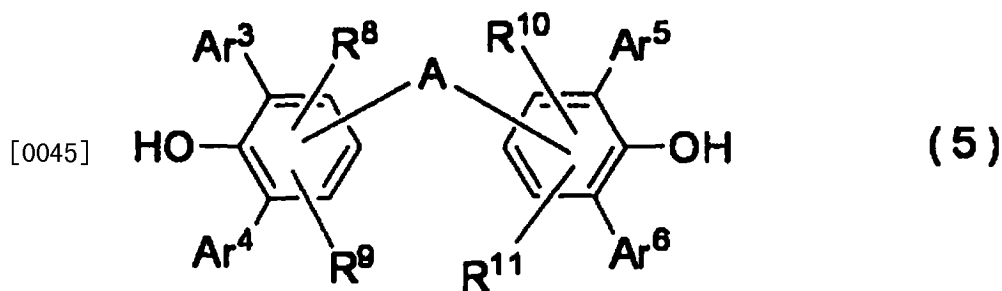
[0041] [化学式4]



[0042]

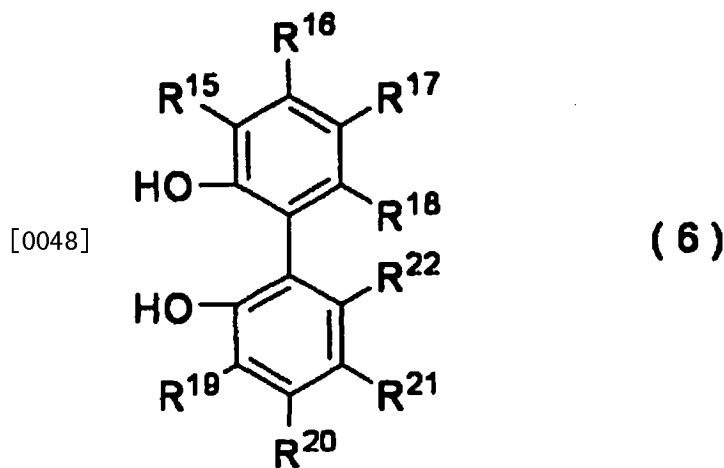
[0043] 其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地表示可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基，或可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基； R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链；以及 R^5 与 R^6 ，或者 R^6 与 R^7 可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基；

[0044] [化学式5]



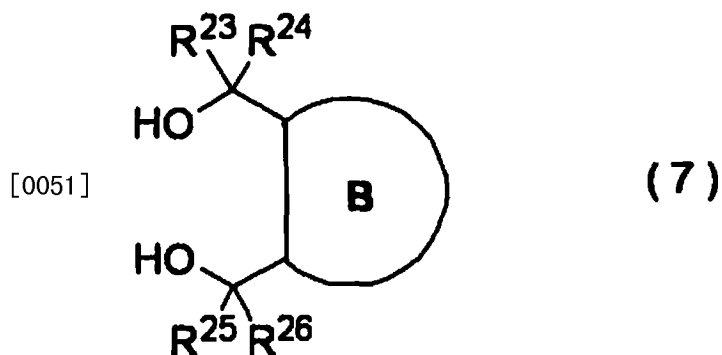
[0046] 其中Ar³、Ar⁴、Ar⁵和Ar⁶各自独立地表示可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基,或可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基;R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链;R⁸与R⁹,和/或R¹⁰与R¹¹可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基;和R⁸或R⁹和/或R¹⁰或R¹¹可与A结合以形成环状芳香环或非芳香环;并且A为(1)单键,(2)可含有取代基和/或不饱和键的具有1-25个碳原子的线性或支化和/或环状的烃基,(3)可含有取代基的具有6-15个碳原子的亚芳基,(4)可含有取代基的具有2-15个碳原子的亚杂芳基,(5)选自由-O-、-S-、-N(R¹²)-、-S(O)-、-C(O)-、-S(O)₂-、-P(R¹²)-、-(R¹²)P(O)-和-Si(R¹³R¹⁴)-组成的组的官能团或杂元素,其中R¹²至R¹⁴各自独立地表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基或可含有取代基的具有6-10个碳原子的芳基;

[0047] [化学式6]



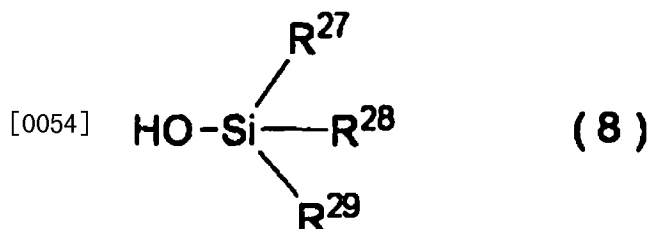
[0049] 其中R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹和R²²各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、具有5-8个碳原子的脂环基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链,并且R¹⁵与R¹⁶、R¹⁶与R¹⁷、R¹⁷与R¹⁸、R¹⁵与R²²、R¹⁹与R²⁰、R²⁰与R²¹以及R²¹与R²²中至少一对可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基;

[0050] [化学式7]



[0052] 其中R²³、R²⁴、R²⁵和R²⁶各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-8个碳原子的全卤烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链；R²³与R²⁴和/或R²⁵与R²⁶可彼此结合以形成可具有杂元素的3元至9元环；并且环B为可具有杂元素的3元至8元环；以及

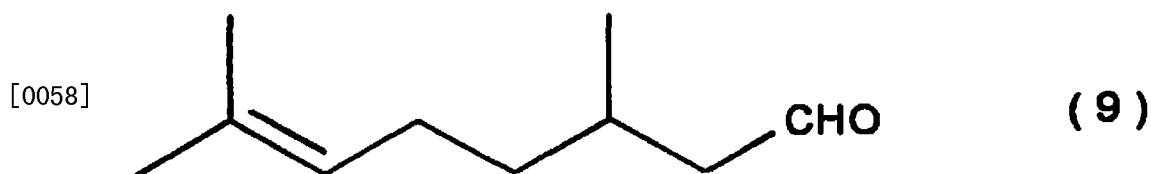
[0053] [化学式8]



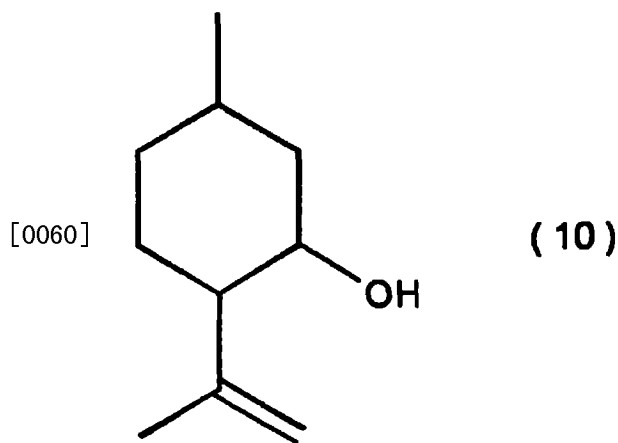
[0055] 其中R²⁷、R²⁸和R²⁹各自独立地表示具有1-10个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有7-12个碳原子的芳烷基、可含有取代基的具有6-10个碳原子的芳基、可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基、或聚合物链。

[0056] 2. 一种由以下式(10)表示的异胡薄荷醇的生产方法，其包括使用根据上述1所述的有机铝化合物作为催化剂选择性环化由以下式(9)表示的香茅醛；

[0057] [化学式9]

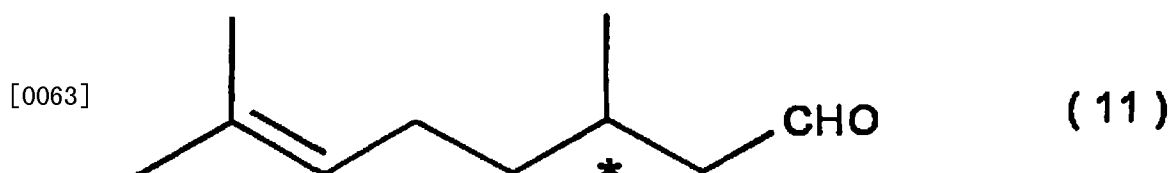


[0059] [化学式10]



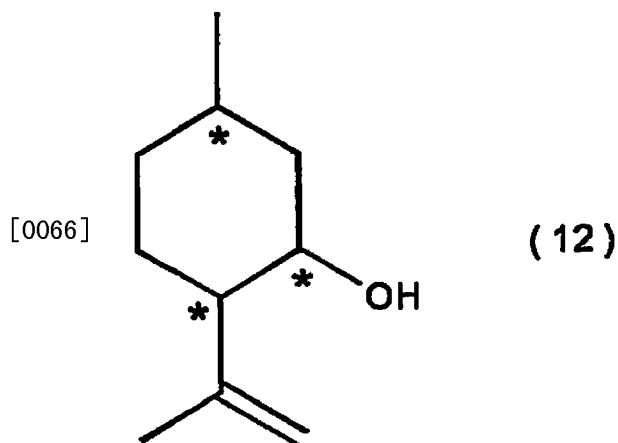
[0061] 3. 一种由以下式(12)表示的光学活性的异胡薄荷醇的生产方法,其包括使用根据上述1所述的有机铝化合物作为催化剂选择性环化由以下式(11)表示的香茅醛;

[0062] [化学式11]



[0064] 其中*是指不对称碳原子

[0065] [化学式12]



[0067] 其中*是指不对称碳原子。

[0068] 如上所述,本发明提供有机铝化合物,其通过使相对稳定的有机铝氧基化合物与各种羟基化合物反应获得。将有机铝化合物用作催化剂在香茅醛的选择性环化反应中可提供高非对映选择性。另外,通过过滤反应溶液,可再利用该催化剂,这在工业上是有利的。回收使催化剂失活之后的配体,并可再次作为催化剂利用。

[0069] 本发明可进一步提供通过使用有机铝化合物作为催化剂而高产率和高选择率地生产异胡薄荷醇的方法,所述异胡薄荷醇可用作香料或香味剂的材料并且是薄荷醇重要的合成前体。

附图说明

[0070] 图1为示出2,6-二苯基苯酚和甲基铝氧烷的NMR谱的图。

[0071] 图2为2,6-二苯基苯酚和甲基铝氧烷反应物的NMR谱在低磁场侧的放大图。

[0072] 图3为示出2,6-二苯基苯酚的NMR谱的图。

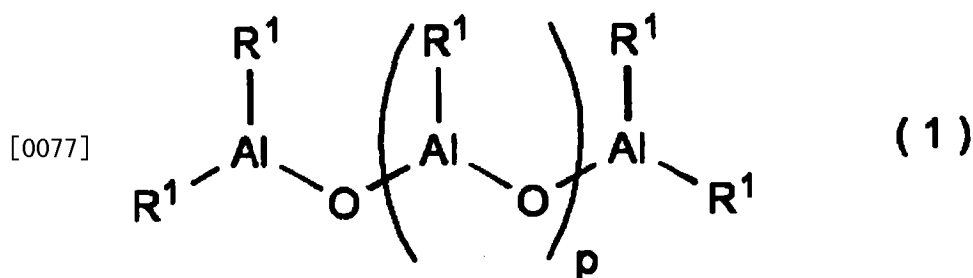
[0073] 图4为2,6-二苯基苯酚的NMR谱在低磁场侧的放大图。

具体实施方式

[0074] 以下详细描述本发明。

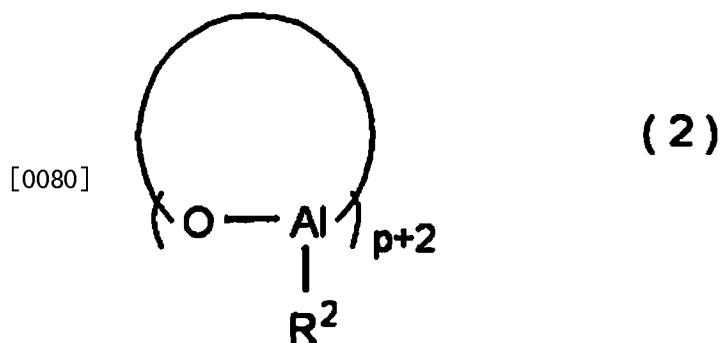
[0075] 用于生产本发明的有机铝化合物的有机铝氧基化合物为选自由以下组成的组中的至少一种有机铝氧基化合物：由以下通式(1)表示的链状铝氧烷、由以下通式(2)表示的环状铝氧烷和由以下通式(3)表示的双(二烷基铝氧基)烷基硼烷。

[0076] [化学式13]



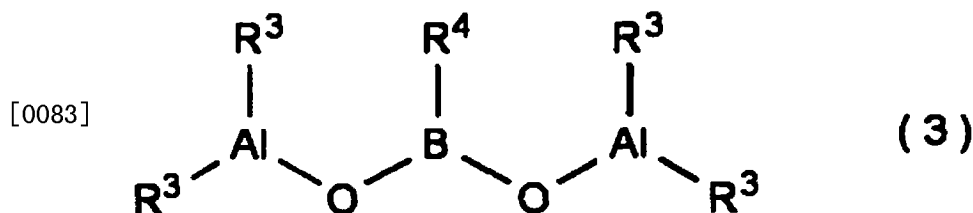
[0078] 在通式(1)中, R¹表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基, 并且多个R¹可相同或不同; 以及p为整数0-40。

[0079] [化学式14]



[0081] 在通式(2)中, R²表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基; 以及p为整数0-40。

[0082] [化学式15]



[0084] 在通式(3)中, R³表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基, 并且多个R³可相同或不同; 以及R⁴表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基。

[0085] 在由通式(1)表示的链状铝氧烷中, R¹表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基, 并且多个R¹可相同或不同;

以及p为整数0-40。

[0086] 在由通式(2)表示的环状铝氧烷中, R^2 表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基;以及p为整数0-40。

[0087] 在由通式(3)表示的双(二烷基铝氧基)烷基硼烷中, R^3 表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基,并且多个 R^3 可相同或不同;以及 R^4 表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基或可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基。

[0088] 在由通式(1)-(3)表示的有机铝氧基化合物中的具体取代基包括以下基团。

[0089] 具有1-6个碳原子的烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基和己基。

[0090] 具有5-8个碳原子的脂环基的实例包括环戊基、环己基、甲基环己基、环庚基和环辛基。

[0091] 可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基的实例包括苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、 α -萘基甲基和 β -萘基甲基。

[0092] 取代基的实例包括具有1-6个碳原子的烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基和己基;具有5-8个碳原子的脂环基如环戊基、环己基和环庚基;具有1-4个碳原子的全氟烷基如三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基和九氟丁基;具有1-4个碳原子的烷氧基如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基;卤素原子如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子;具有7-12个碳原子的芳烷基如苄基、苯基乙基和萘基甲基;三-(C_{1-6})烷基甲硅烷基如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基、二甲基(2,3-二甲基-2-丁基)甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基和二甲基己基甲硅烷基;以及具有2-8个碳原子的二烷基氨基如二甲氨基、二乙氨基和二丁氨基。

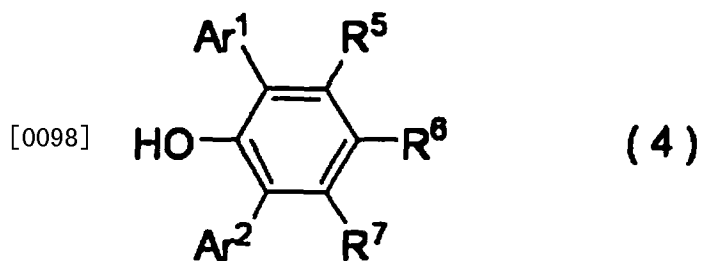
[0093] 另外,p为整数0-40,并优选2-30。

[0094] 由通式(1)和(2)表示的有机铝氧基化合物是称为铝氧烷的化合物。在铝氧烷中,优选甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷和甲基异丁基铝氧烷,特别优选甲基铝氧烷。铝氧烷可与在各组内和各组间的几种共用。铝氧烷可在常规各种条件下制备。

[0095] 由通式(3)表示的有机铝氧基化合物可通过由 $(R^3)_3Al$ 表示的一种三烷基铝或两种以上该三烷基铝与由通式 $R^4B(OH)_2$ 表示的烷基硼酸以摩尔比10:1至1:1反应获得。

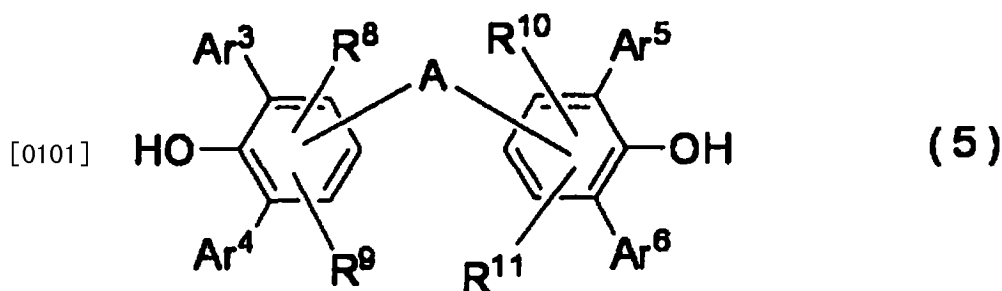
[0096] 用于生产本发明的有机铝化合物的羟基化合物为至少一种选自由以下组成的组中的羟基化合物:由以下通式(4)表示的二芳基苯酚、由以下通式(5)表示的双(二芳基苯酚)化合物、由以下通式(6)表示的联芳基二醇、由以下通式(7)表示的二甲醇和由以下通式(8)表示的硅烷醇。

[0097] [化学式16]



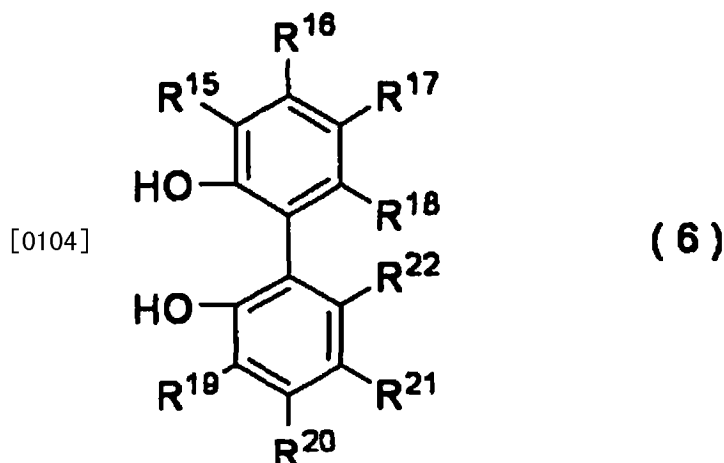
[0099] 在通式(4)中,Ar¹和Ar²各自独立地表示可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基,和可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基;R⁵、R⁶和R⁷各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链;以及R⁵与R⁶,或者R⁶与R⁷可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基。

[0100] [化学式17]



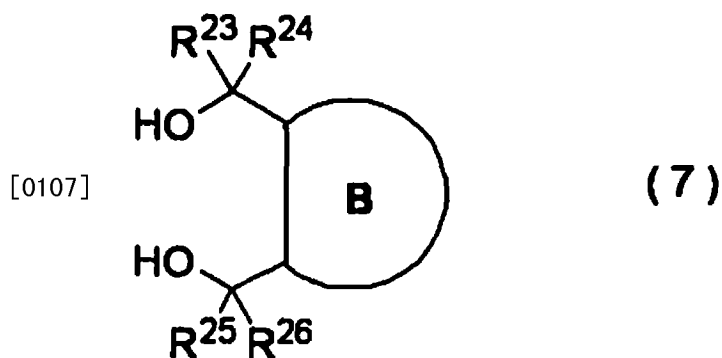
[0102] 在通式(5)中,Ar³、Ar⁴、Ar⁵和Ar⁶各自独立地表示可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基,或可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基;R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链;R⁸与R⁹,和/或R¹⁰与R¹¹可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基;和R⁸或R⁹和/或R¹⁰或R¹¹可与A结合以形成环状芳香环或非芳香环;并且A为(1)单键,(2)可含有取代基和/或不饱和键的具有1-25个碳原子的线性或支化和/或环状的烃基,(3)可含有取代基的具有6-15个碳原子的亚芳基,(4)可含有取代基的具有2-15个碳原子的亚杂芳基,(5)选自自由-O-、-S-、-N(R¹²)-、-S(O)-、-C(O)-、-S(O)₂-、-P(R¹²)-、-(R¹²)P(O)-和-Si(R¹³R¹⁴)-组成的组中的官能团或杂元素,其中R¹²至R¹⁴各自独立地表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基或可含有取代基的具有6-10个碳原子的芳基。

[0103] [化学式18]



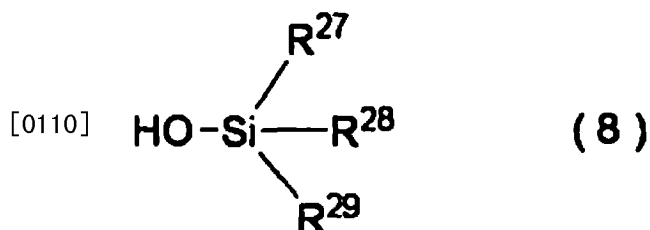
[0105] 在通式(6)中, R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链,并且 R^{15} 与 R^{16} 、 R^{16} 与 R^{17} 、 R^{17} 与 R^{18} 、 R^{15} 与 R^{22} 、 R^{19} 与 R^{20} 、 R^{20} 与 R^{21} 以及 R^{21} 与 R^{22} 中至少一对可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基。

[0106] [化学式19]



[0108] 在通式(7)中, R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-8个碳原子的全卤烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链; R^{23} 与 R^{24} 和/或 R^{25} 与 R^{26} 可彼此结合以形成可具有杂元素的3元至9元环;并且环B为可具有杂元素的3元至8元环。

[0109] [化学式20]



[0111] 在通式(8)中, R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 各自独立地表示具有1-10个碳原子的烷基、具有5-8个

碳原子的脂环基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基、或聚合物链。

[0112] 在由通式(4)表示的二芳基苯酚中,Ar¹和Ar²各自独立地表示可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基,或可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基;R⁵、R⁶和R⁷各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、二烷基氨基、硫代烷氧基、硝基或聚合物链;以及R⁵与R⁶,或者R⁶与R⁷可彼此结合以形成环。

[0113] 在由通式(5)表示的双(二芳基苯基)化合物中,Ar³、Ar⁴、Ar⁵和Ar⁶各自独立地表示可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基,或可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基;R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链;R⁸与R⁹,和/或R¹⁰与R¹¹可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基;R⁸或R⁹和/或R¹⁰或R¹¹可与A结合以形成环状芳香环或非芳香环;并且A为(1)单键,(2)可含有取代基和/或不饱和键的具有1-25个碳原子的线性或支化和/或环状的烃基,(3)可含有取代基的具有6-15个碳原子的亚芳基,(4)可含有取代基的具有2-15个碳原子的亚杂芳基,(5)选自-O-、-S-、-N(R¹²)-、-S(O)-、-C(O)-、-S(O)₂-、-P(R¹²)-、-(R¹²)P(O)-和-Si(R¹³R¹⁴)-组成的组中的官能团或杂元素,其中R¹²至R¹⁴各自独立地表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基或可含有取代基的具有6-10个碳原子的芳基。

[0114] 在由通式(6)表示的联芳基二醇中,R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹和R²²各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-4个碳原子的全氟烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链;并且R¹⁵与R¹⁶、R¹⁶与R¹⁷、R¹⁷与R¹⁸、R¹⁵与R²²、R¹⁹与R²⁰、R²⁰与R²¹以及R²¹与R²²中至少一对可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基。

[0115] 在由通式(7)表示的二甲醇中,R²³、R²⁴、R²⁵和R²⁶各自独立地表示氢原子、具有1-8个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、具有1-8个碳原子的全卤烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、卤素原子、有机甲硅烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基、具有2-8个碳原子的二烷基氨基、具有1-4个碳原子的硫代烷氧基、硝基或聚合物链;R²³与R²⁴和/或R²⁵与R²⁶可彼此结合以形成可具有杂元素的3元至9元环;并且环B为可具有杂元素的3元至8元环。

[0116] 在由通式(8)表示的硅烷醇中,R²⁷、R²⁸和R²⁹各自独立地表示具有1-10个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基、可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基、可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基、或聚合物

链。

[0117] 在由通式(4)-(8)中表示的羟基化合物中的具体取代基包括以下基团。

[0118] 可含有取代基的具有6-15个碳原子的芳基的实例包括苄基、 α -萘基和 β -萘基。

[0119] 取代基的实例包括具有1-6个碳原子的烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基和己基；具有5-8个碳原子的脂环基如环戊基、环己基和环庚基；具有1-4个碳原子的全氟烷基如三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基和九氟丁基；具有1-4个碳原子的烷氧基如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基；卤素原子如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子；具有7-12个碳原子的芳烷基如苄基、苯基乙基和萘基甲基；三-(C₁₋₆)烷基甲硅烷基如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基、二甲基(2,3-二甲基-2-丁基)甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基和二甲基己基甲硅烷基；以及具有2-8个碳原子的二烷基氨基如二甲氨基、二乙氨基和二丁氨基。进一步实例包括聚合物链如6,6-尼龙链、乙烯基聚合物链和苯乙烯聚合物链。

[0120] 可含有取代基的具有2-15个碳原子的杂芳基的实例包括呋喃基、噻吩基、吡喃基(pyronyl group)、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、异吡啶基、咪唑基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吡嗪基和二茂铁基。取代基的实例包括与芳基中示例的相同的取代基。

[0121] 具有1-8个碳原子的烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基和辛基。

[0122] 具有5-8个碳原子的脂环基的实例包括环戊基、环己基、甲基环己基、环庚基和环辛基。

[0123] 具有1-4个碳原子的全氟烷基的实例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基和九氟丁基。

[0124] 具有1-8个碳原子的烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基和辛氧基。

[0125] 可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基的实例包括苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、 α -萘基甲基和 β -萘基甲基。取代基的实例包括与芳基中示例的相同的取代基。

[0126] 卤素原子的实例包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0127] 有机甲硅烷基的实例包括三取代的甲硅烷基。该取代基为选自以下的三个取代基：具有1-6个碳原子的烷基、具有6-18个碳原子的芳基和具有7-19个碳原子的芳烷基甲硅烷基，并且那些可相同或不同。具有1-6个碳原子的烷基的实例包括甲基、乙基、异丙基、2,3-二甲基-2-丁基、己基和叔丁基。具有6-18个碳原子的芳基的实例包括苯基和萘基。具有7-19个碳原子的芳烷基的实例包括苄基和对二甲苯基。

[0128] 有机甲硅烷基的实例包括三取代的甲硅烷基例如，三C₁₋₆烷基甲硅烷基如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基、二甲基(2,3-二甲基-2-丁基)甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基和二甲基己基甲硅烷基；二C₁₋₆烷基C₆₋₁₈芳基甲硅烷基如二甲基苄基甲硅烷基；二C₆₋₁₈芳基C₁₋₆烷基甲硅烷基如叔丁基二苯基甲硅烷基和二苯基甲基甲硅烷基；三C₆₋₁₈芳基甲硅烷基如三苯基甲硅烷基；和三C₇₋₁₉芳烷基甲硅烷基如三苄基甲硅烷基和三对二甲苯基甲硅烷基。

[0129] 具有2-8个碳原子的二烷基氨基的实例包括二甲氨基、二乙氨基、二丙氨基、二异丙氨基和二丁氨基。

[0130] 具有1-4个碳原子的硫代烷基的实例包括甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基和叔丁硫基。

[0131] 聚合物链的实例包括6,6-尼龙链、乙烯基聚合物链和苯乙烯聚合物链。

[0132] 在通式(4)中, R^5 与 R^6 或 R^6 与 R^7 可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基。

[0133] 在通式(5)中, R^8 与 R^9 和/或 R^{10} 与 R^{11} 可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基。

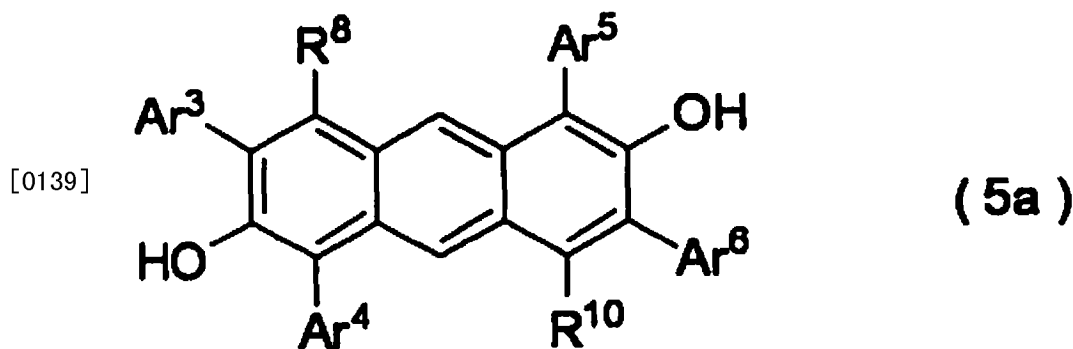
[0134] 在通式(6)中, R^{15} 与 R^{16} 、 R^{16} 与 R^{17} 、 R^{17} 与 R^{18} 、 R^{15} 与 R^{22} 、 R^{19} 与 R^{20} 、 R^{20} 与 R^{21} 以及 R^{21} 与 R^{22} 中至少一对可彼此结合以形成稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基。

[0135] 稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基可具有惰性官能团作为取代基,并且可优选具有0-4个取代基。取代基的实例包括与芳基中示例的相同的取代基。

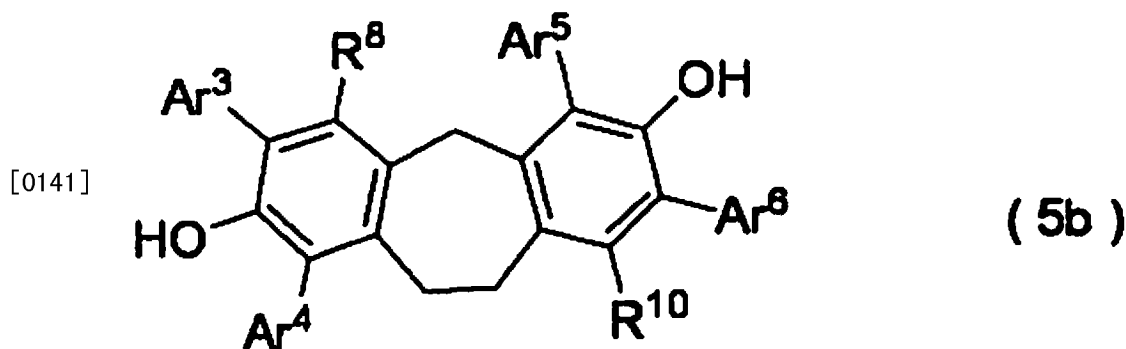
[0136] 选自由通式(4)、(5)和(6)表示的羟基化合物的至少之一可通过在稠合苯环、稠合的取代苯环、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲二氧基、亚乙二氧基或三亚甲二氧基中存在的取代基或碳链形成聚合物。

[0137] 在通式(5)中, R^8 或 R^9 和/或 R^{10} 或 R^{11} 可与A结合以形成环状芳香环或非芳香环。在此情况下,用于本发明的由通式(5)表示的双(二芳基苯酚)化合物具有例如,三环式基本结构如具有以下通式(5a)的蒽基本结构或具有以下通式(5b)的基本结构。

[0138] [化学式21]



[0140] [化学式22]

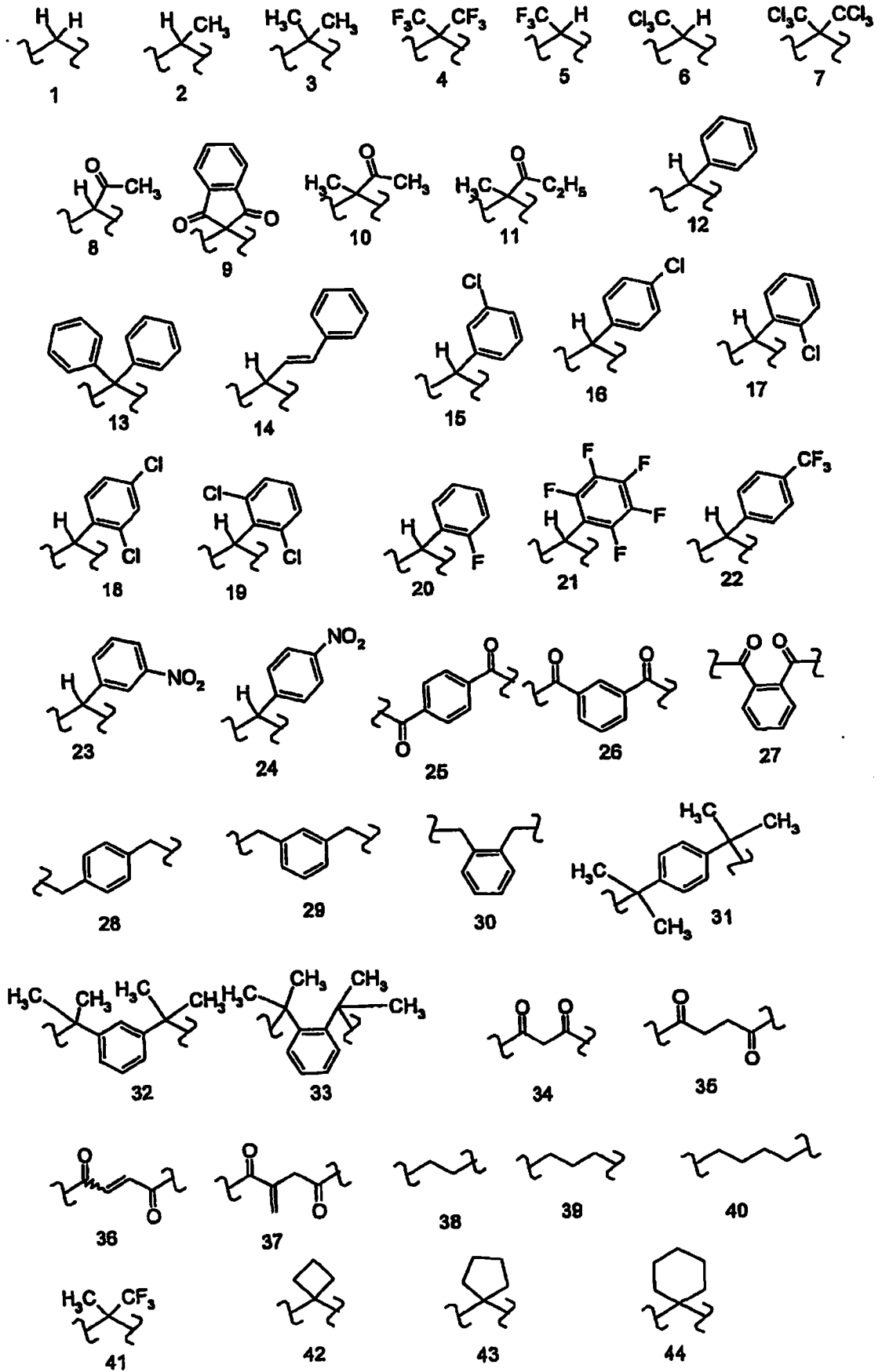


[0142] 通式(5a)和通式(5b)可为在基本结构中具有杂元素的三环式基本结构。

[0143] 在通式(5)中,A为(1)单键,(2)可含有取代基和/或不饱和键的具有1-25个碳原子的线性或支化和/或环状的烃基,(3)可含有取代基的具有6-15个碳原子的亚芳基,(4)可含有取代基的具有2-15个碳原子的亚杂芳基,(5)选自由-O-、-S-、-N(R¹²)-、-S(O)-、-C(O)-、-S(O)₂-、-P(R¹²)-、-(R¹²)P(O)-和-Si(R¹³R¹⁴)-组成的组中的官能团或杂元素,其中R¹²至R¹⁴各自独立地表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基或可含有取代基的具有6-10个碳原子的芳基。

[0144] (2)可含有取代基和/或不饱和键的具有1-25个碳原子的线性或支化和/或环状的烃基中的A的实例包括以下结构1-44。波浪线示出在本说明书中公开的通式(5)结构的残余部位的键合部位。

[0145] [化学式23]



[0147] 以上示出的结构1-44可具有取代基,并且取代基的实例包括与芳基中示出的相同的取代基。

[0148] (3)在通式(5)中可含有取代基的具有6-15个碳原子的亚芳基中的A的实例包括亚苯基、亚萘基和亚蒽基(anthracenylene group)。

[0149] (4)在通式(5)中可含有取代基的具有2-15个碳原子的亚杂芳基中的A的实例包括亚呋喃基、亚噻吩基、亚吡喃基(pyronylene group)、亚苯并呋喃基、亚异苯并呋喃基、亚苯并噻吩基、亚吡啶基、亚异吡啶基、亚咪唑基(carbazoylene group)、亚吡啶基(pyridylene group)、亚喹啉基、亚异喹啉基、亚吡嗪基(pyrazylene group)和亚二茂铁基。

[0150] 亚芳基和亚杂芳基可具有取代基,并且取代基的实例包括与芳基中示例的相同的取代基。

[0151] 在通式(5)中的A为选自自由-O-、-S-、-N(R¹²)-、-S(O)-、-C(O)-、-S(O)₂-、-P(R¹²)-、-(R¹²)P(O)-和-Si(R¹³R¹⁴)-组成的组中的官能团或杂元素,其中R¹²至R¹⁴各自独立地表示具有1-6个碳原子的烷基、具有5-8个碳原子的脂环基、可含有取代基的具有7-12个碳原子的芳烷基和/或可含有取代基的具有6-10个碳原子的芳基。A优选为-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-或-Si(R¹³R¹⁴)-。

[0152] 在通式(7)中,R²³与R²⁴和/或R²⁵与R²⁶可彼此结合以形成可具有杂元素的3元至9元环。在此情况下,杂元素的实例包括氧、氮、磷、硫、硼、硅和能够形成金属环状物的金属元素。多个杂元素可存在于环B中,在此情况下,杂元素可相同或不同。取代基可存在于环B中,并且取代基可存在于杂元素中。

[0153] 可具有杂元素的3元至9元环的具体实例包括环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、苯环、萘环、降冰片烷环、降冰片烯环、萘烷环、呋喃环、四氢呋喃环、二氧戊环、二噁烷环、二噁环庚烷环、三噁环庚烷环、内酯环、内酰胺环、吗啉环、吡咯烷环、哌啶环、吡嗪环(pyrazine ring)、噻吩环和四氢噻吩环。

[0154] 取代基的实例包括与芳基中示例的相同的取代基。

[0155] 由通式(7)表示的羟基化合物可通过存在于形成的3元至9元环中的取代基或碳链形成聚合物。

[0156] 在通式(7)中,环B为可具有杂元素的3元至8元环。在此情况下,杂元素的实例包括氧、氮、磷、硫、硼、硅和可形成金属环状物的金属元素。多个杂元素可存在于环B中,在此情况下,杂元素可相同或不同。取代基可存在于环B中,或者取代基可存在于杂元素中。

[0157] 环B的具体实例包括环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、苯环、萘环、降冰片烷环、降冰片烯环、萘烷环、呋喃环、四氢呋喃环、二氧戊环、二噁烷环、二噁环庚烷环、三噁环庚烷环、内酯环、内酰胺环、吗啉环、吡咯烷环、哌啶环、吡嗪环、噻吩环和四氢噻吩环。

[0158] 取代基的实例包括与芳基中示例的相同的取代基。

[0159] 由通式(7)表示的羟基化合物可通过存在于环B中的取代基或碳链形成聚合物。

[0160] 由通式(4)表示的二芳基苯酚记载于例如JP-T-2009-510006和JP-A-2002-212121中,在此将其全部内容主旨引入以作参考。

[0161] 由通式(4)表示的二芳基苯酚的优选实例包括2,6-二苯基苯酚、2,6-二(4-氟苯基)苯酚、2,6-二(3,4-二氟苯基)苯酚、2,6-二(3,4,5-三氟苯基)苯酚、2,6-二苯基-4-甲基苯酚、2,6-二苯基-3,5-二甲基苯酚、2,6-二(2-甲基苯基)-3,5-二甲基苯酚、2,6-二(2-异丙基苯基)-3,5-二甲基苯酚、2,6-二(α -萘基)-3,5-二甲基苯酚、3-苯基-1,1'-联萘基-2-

酚、3-(4-氟苯基)-1,1'-联萘基-2-酚和1,3-二苯基-2-萘酚。

[0162] 由通式(5)表示的双(二芳基苯酚)化合物记载于例如专利文献5中,在此将其全部内容主旨引入以作参考。

[0163] 在由通式(5)表示的双(二芳基苯酚)化合物中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 的优选实例包括氢原子、甲基、乙基、异丙基、卤素原子(氟原子、氯原子)、三氟甲基、苯基、甲氧基和硝基。更优选地, R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 相同,特别优选氢原子。

[0164] Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 和 Ar^6 的优选实例包括苯基、萘基、4-氟苯基、4-氯苯基、3-氯苯基、3,5-二氯苯基、4-甲基苯基、3-三氟甲基苯基和4-三氟甲基苯基。更优选地, Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 和 Ar^6 相同,特别优选苯基。

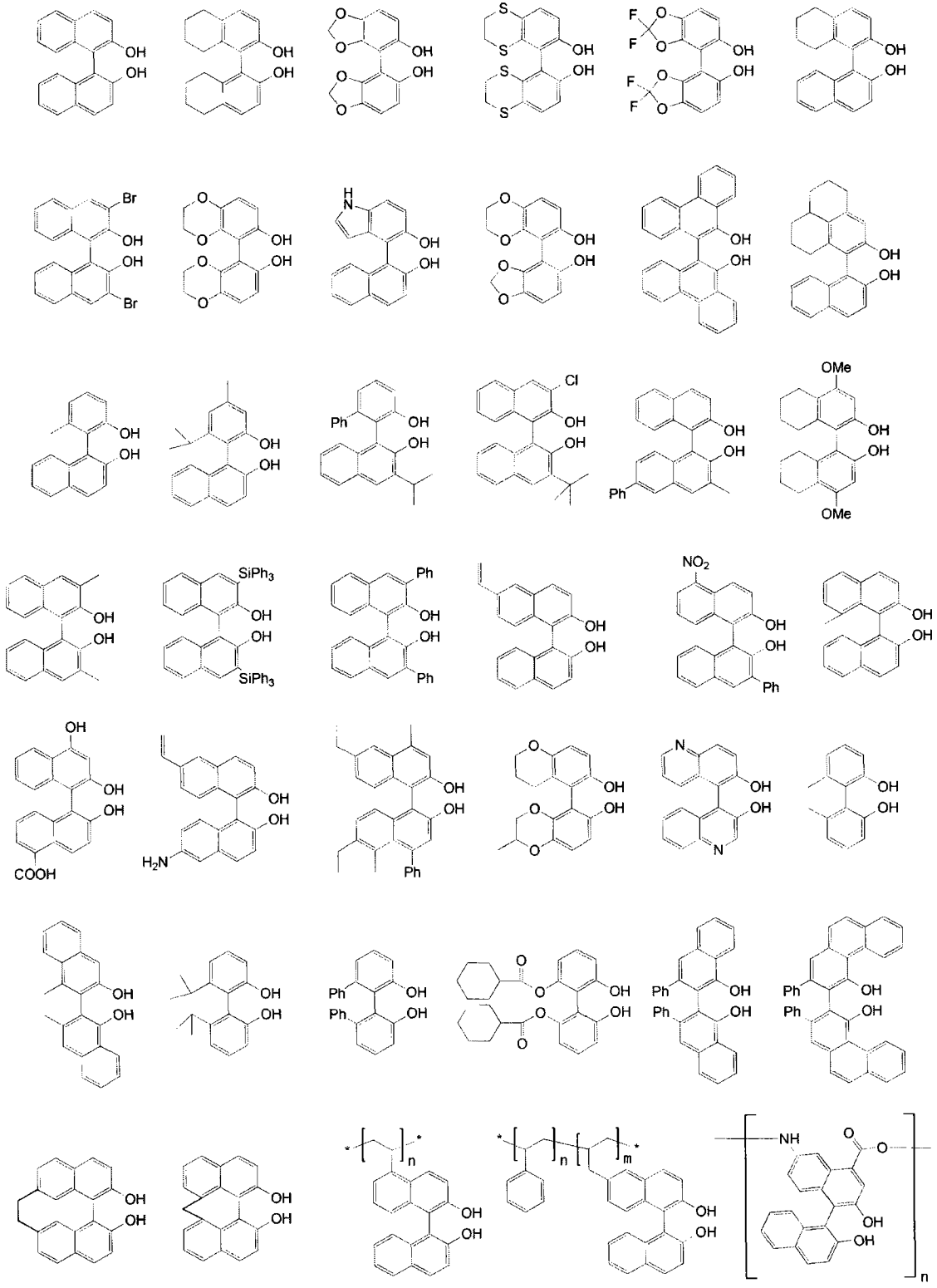
[0165] A的优选实例包括单键和上述结构1-44。更优选单键和结构1-5。

[0166] 在由通式(6)表示的联芳基二醇记载于例如JP-T-2008-538101中,在此将其全部内容主旨引入以作参考。

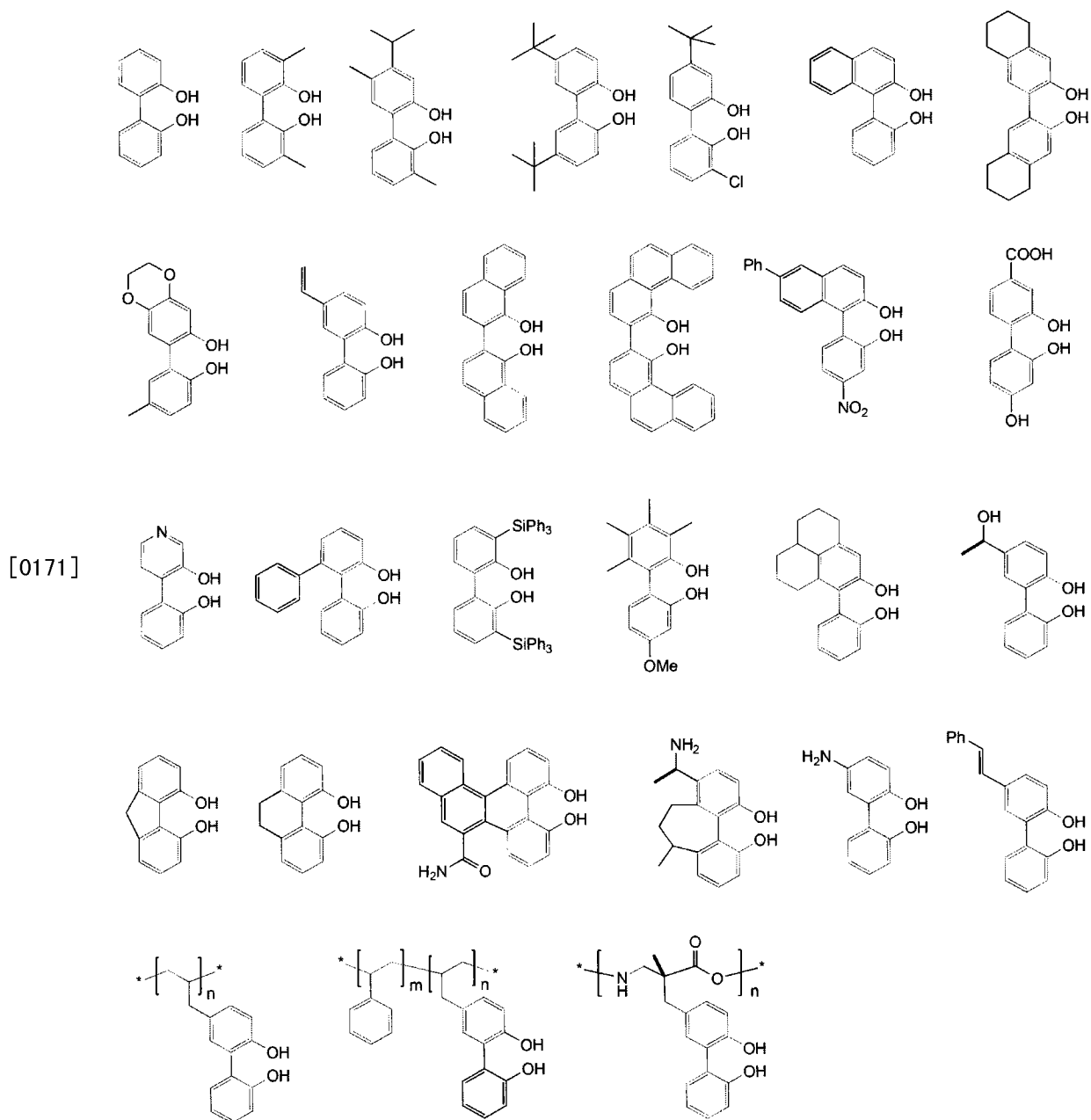
[0167] 在由通式(6)表示的二芳基苯酚的优选实例包括以下化合物,但本发明不限于那些。

[0168] [化学式24]

[0169]



[0170] [化学式25]



[0172] 由通式(7)表示的二甲醇记载于例如美国专利6,166,260和非专利文献:Synlett, 1998, pp.1291-1293;Tetrahedron:Asymmetry, 1991, Vol. 2, No. 12, pp.1295-1304; CROATIACHEMICA ACTA, 1996, 69, pp.459-484;和Russian Chemical Bulletin, 2000, 49, pp. 460-465中, 在此将其全部内容主旨引入以作参考。

[0173] 由通式(7)表示的二甲醇的优选实例包括2,2-二甲基- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四苯基-1,3-二噁茂烷-4,5-二甲醇(TADDOL)和2,2-二甲基- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四(1-萘基)-1,3-二噁茂烷-4,5-二甲醇(NAPHTADDOL)。

[0174] 由通式(8)表示的硅烷醇记载于例如DE-A-102005023953和W02009/144906中, 在此将其全部内容主旨引入以作参考。

[0175] 由通式(8)表示的硅烷醇的优选实例包括三甲基硅烷醇、三乙基硅烷醇、叔丁基二甲基硅烷醇和三苯基硅烷醇, 但本发明不限于那些。

[0176] 本发明的有机铝化合物通过使至少一种选自由通式(1)-(3)表示的有机铝氧基化

合物与至少一种选自由通式(4)-(9)表示的羟基化合物反应而获得。

[0177] 在此情况下,至少一种选自由通式(4)-(9)表示的羟基化合物优选与至少一种选自由通式(1)-(3)表示的有机铝氧基化合物以优选0.25-10当量、更优选0.5-3当量的比例(铝原子:化合物)在惰性气体气氛下反应。

[0178] 该反应可在惰性溶剂中进行。溶剂的实例包括脂族烃(如己烷、庚烷和辛烷)、脂环族烃(如环己烷和甲基环己烷)、芳香烃(如苯、甲苯和二甲苯)、醚(如二乙醚、二异丙基醚、二甲氧基乙烷、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、二噁烷和二噁茂烷)和卤代烃(如二氯甲烷、二氯乙烷和氯苯)。那些中,优选的溶剂为有机溶剂如甲苯、庚烷和二氯甲烷。那些溶剂优选以预先干燥的溶剂或无水溶剂的形式使用。

[0179] 溶剂的使用量基于羟基化合物的量优选为1-10,000倍,更优选20-400倍。铝氧烷的聚合度优选为2以上。

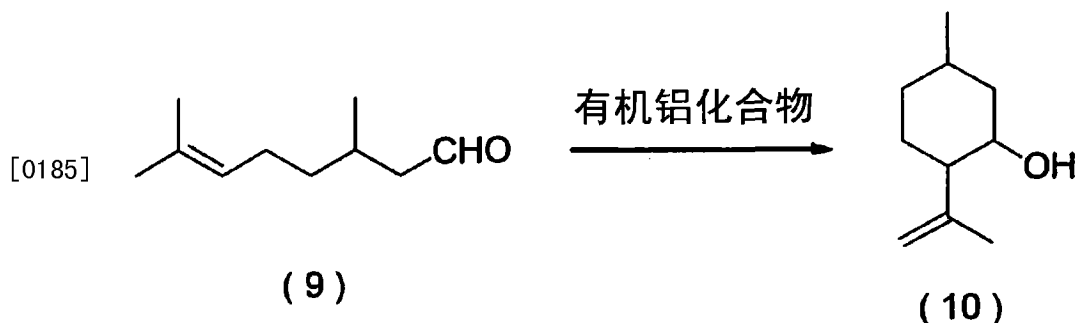
[0180] 反应温度优选为约-60至100°C、更优选约-30至50°C、特别优选约-5至30°C。反应压力优选为0.01至1MPa,更优选0.08至0.2MPa。在保持上述温度的同时,该反应进行优选约0.25至30小时、更优选约0.5至10小时,由此可平稳地生产有机铝化合物。

[0181] 本发明的有机铝化合物在进行分子内反应、特别是分子内环化反应中作为催化剂具有优良的效果。

[0182] 本发明的有机铝化合物可在进行使外消旋形式或光学活性形式的香茅醛环化反应以合成外消旋形式或光学活性形式的异胡薄荷醇中作为催化剂使用。

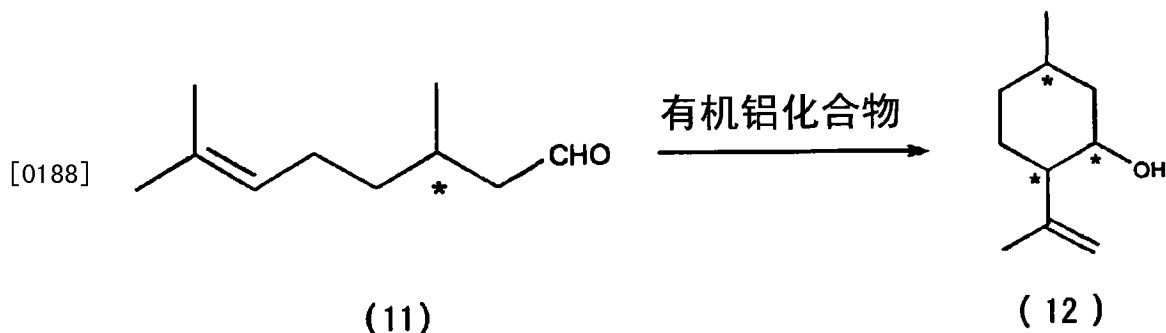
[0183] 通过使用本发明的有机铝化合物作为催化剂而选择性环化香茅醛的异胡薄荷醇的生产方法通过示于以下反应方案中的反应进行。

[0184] [化学式26]



[0186] 另外,通过使用本发明的有机铝化合物作为催化剂而选择性环化香茅醛生产光学活性的异胡薄荷醇的方法通过示于以下反应方案中的反应进行。

[0187] [化学式27]



[0189] 在上述反应方案中,"有机铝化合物"具有如前所述的相同含义。另外,在式(11)和

(12)中,*是指不对称碳原子。

[0190] 在上述反应方案中,在本发明的有机铝化合物的存在下,通过选择性环化由式(9)或(11)表示的香茅醛,形成由式(10)或(12)表示的异胡薄荷醇。

[0191] 作为原料化合物的香茅醛,可直接使用商购可得产品。

[0192] 在本发明的香茅醛环化反应中用作催化剂的有机铝化合物的量优选为约0.05至5mol%,更优选约0.1至1mol%,基于香茅醛。

[0193] 关于在本发明的香茅醛环化反应中使用的催化剂,通过以下任何方法可获得同等效果:a)在反应体系中将至少一种选自由通式(1)-(3)表示的有机铝氧基化合物与至少一种选自由通式(4)-(9)表示的羟基化合物预先混合以制备催化剂(有机铝化合物),然后在反应体系中添加香茅醛的方法,和b)在环化反应时分别单独添加通过预先混合有机铝氧基化合物与羟基化合物制备的催化剂(有机铝化合物)和香茅醛的方法。

[0194] 香茅醛的环化反应的温度优选为约-60至100°C,更优选约-30至50°C,特别优选约-5至20°C。反应压力优选为0.01至1MPa,更优选0.08至0.2MPa。通过在保持上述温度的同时进行该反应约0.25至30小时、更优选约0.5至20小时,可平稳地获得由式(10)或(12)表示的异胡薄荷醇。

[0195] 本发明的香茅醛环化反应可在不存在溶剂的情况下或在存在惰性溶剂的情况下进行。

[0196] 使用的溶剂不特别限定,只要其为不显著干扰反应的溶剂即可。使用的溶剂的实例包括脂族烃(如己烷、庚烷和辛烷)、脂环族烃(如环己烷和甲基环己烷)、芳香烃(如苯、甲苯和二甲苯)、醚(如二乙醚、二异丙基醚、二甲氧基乙烷、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、二噁烷和二噁茂烷)和卤代烃(如二氯甲烷、二氯乙烷和氯苯)。那些中,优选的溶剂为有机溶剂如甲苯、庚烷和二氯甲烷。那些溶剂优选以预先干燥的溶剂或无水溶剂的形式使用。

[0197] 溶剂的使用量优选为约0-20倍,更优选0.5-7倍,基于香茅醛的量。

[0198] 在进行该反应中,可添加酸化合物或碱化合物。酸化合物的具体实例包括无机酸(如盐酸和硫酸)、有机酸(如甲酸、乙酸、丙酸、香茅酸、香叶酸(geranylic acid)和橙花酸(neryllic acid))和有机酸酐(如乙酸酐、丙酸酐、马来酸酐、琥珀酸酐和特戊酸酐(pivaloic anhydride))。碱化合物的具体实例包括无机碱(如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾)和有机碱(如三甲胺和三乙胺)。

[0199] 环化反应优选在惰性气体气氛如氮气或氩气下进行平稳地进行环化反应。

[0200] 在反应完成之后,可进行通常的后处理。由式(10)或(12)表示的异胡薄荷醇通过简单地蒸馏的处理而不进行深冷分离来纯化,由此可获得高纯度的异胡薄荷醇。

[0201] 在蒸馏处理之后的残余物通常用酸或碱进行处理,由此除去包含铝等的杂质,在此之后,将其进行结晶等。结果,可再利用羟基化合物作为配体。

[0202] 另一方面,在本发明的有机铝化合物中,难溶于溶剂中的有机铝化合物在反应完成之后通过过滤除去,并且其可直接用于随后反应。

[0203] 所有有机铝化合物的配体可在使催化剂失活之后回收,然后将其再次作为催化剂利用。

[0204] 实施例

[0205] 以下参考实施例和比较例详细描述本发明,但本发明不应解释为受限于此,并且

可进行改进,只要其不偏离本发明的范围即可。

[0206] 使用以下仪器和设备进行合成例和实施例中的产物的测量。

[0207] 核磁共振谱

[0208] $^1\text{H-NMR}$:Oxford 300MHz,FT-NMR(300MHz)(由Varian制造)气相色谱仪:GC-2010Gas Chromatograph,由Shimadzu Corporation制造

[0209] 柱:

[0210] 添加率的测量:DB-WAX(0.25mm \times 30m),由Agilent制造

[0211] 光学纯度的测量:beta-DEX-225(0.25mm \times 30m),由Supelco制造,和beta-DEX-325(0.25mm \times 30m),由Supelco制造

[0212] 检测器:FID

[0213] 用于本发明的各香茅醛的光学纯度如下。

[0214] d-香茅醛:97.8%e.e.

[0215] l-香茅醛:96.6%e.e.

[0216] 外消旋形式的香茅醛:0.74%e.e.

[0217] 10wt%的铝氧烷溶液用0.1N的EDTA溶液滴定,并使用其8-12wt%的溶液。

[0218] 实施例1-1

[0219] 有机铝化合物的制备

[0220] 在氮气气氛下将493mg(2.0mmol)的2,6-二苯基苯酚放置在50ml希莱克(Schlenk)烧瓶中。在氮气置换之后,将10ml庚烷和0.58ml(10质量%,1.00mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在室温下搅拌过夜。蒸馏除去溶剂以获得白色固体。将所得固体溶解于DMSO-d₆中,并将其用 $^1\text{H-NMR}$ 测量。确认除了二苯基苯酚外还有的铝配合物的峰。示出配体和催化剂的NMR图(图1)和在低磁场侧的放大图(图2)。作为参照图,示出配体(2,6-二苯基苯酚)的NMR图(图3)和低磁场侧的放大图(图4)。

[0221] 实施例1-2

[0222] 1-异胡薄荷醇的合成

[0223] 在氮气气氛下将4.6ml甲苯添加至根据实施例1-1合成的有机铝化合物中,并将体系中的温度冷却至0-5 $^{\circ}\text{C}$ 。将1.54g(10mmol)的d-香茅醛逐滴添加至所得混合物中,接着在0-5 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌过夜。在反应完成之后,将2ml水添加至反应混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为70.5%,异胡薄荷醇转化率为82.4%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为97.1:2.9。

[0224] 实施例2-1

[0225] 有机铝化合物的制备

[0226] 将197mg(0.80mmol)的2,6-二苯基苯酚放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将9.3ml甲苯和0.12ml(10质量%,0.20mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在室温下搅拌1小时,由此获得催化剂溶液。

[0227] 实施例2-2

[0228] 1-异胡薄荷醇的合成

[0229] 将在实施例2-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5 $^{\circ}\text{C}$,并将3.09g(20.0mmol)的d-香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌过夜。在反应完成之后,将2ml水添加至反应

混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为59.7%,异胡薄荷醇转化率为87.0%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为98.1:1.9。

[0230] 实施例3-1

[0231] 有机铝化合物的制备

[0232] 将197mg(0.60mmol)的2,6-二苯基苯酚放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将4.6ml甲苯和0.17ml(10质量%,0.30mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在室温下搅拌1小时,由此获得催化剂溶液。

[0233] 实施例3-2

[0234] 1-异胡薄荷醇的合成

[0235] 将在实施例3-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5℃,并将1.54g(10.0mmol)的d-香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5℃下搅拌过夜。在反应完成之后,将2ml水添加至反应混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为82.2%,异胡薄荷醇转化率为71.5%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为95.5:4.5。

[0236] 实施例4-1

[0237] 有机铝化合物的制备

[0238] 将370mg(1.50mmol)的2,6-二苯基苯酚放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将4.6ml甲苯和0.17ml(10质量%,0.30mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在室温下搅拌1小时,由此获得催化剂溶液。

[0239] 实施例4-2

[0240] 1-异胡薄荷醇的合成

[0241] 将在实施例4-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5℃,并将1.54g(10.0mmol)的d-香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5℃下搅拌过夜。在反应完成之后,将2ml水添加至反应混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为81.9%,异胡薄荷醇转化率为82.0%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为96.5:3.5。

[0242] 实施例5-1

[0243] 有机铝化合物的制备

[0244] 将148mg(0.60mmol)的2,6-二苯基苯酚放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将4.6ml甲苯和0.17ml(10质量%,0.30mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在40℃下搅拌过夜,由此获得催化剂溶液。

[0245] 实施例5-2

[0246] 1-异胡薄荷醇的合成

[0247] 将在实施例5-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5℃,并将1.54g(10.0mmol)的d-香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5℃下搅拌过夜。在反应完成之后,将2ml水添加至反应混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为64.8%,异胡薄荷醇转化率为84.8%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为98.1:1.9。

[0248] 实施例6-1

[0249] 有机铝化合物的制备

[0250] 将370mg(1.50mmol)的2,6-二苯基苯酚放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将4.6ml甲苯和0.17ml(10质量%,0.30mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧

瓶中,并将所得混合物在40℃下搅拌过夜,由此获得催化剂溶液。

[0251] 实施例6-2

[0252] 1-异胡薄荷醇的合成

[0253] 将在实施例6-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5℃,并将1.54g(10.0mmol)的d-香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5℃下搅拌过夜。在反应完成之后,将2ml水添加至反应混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为22.3%,异胡薄荷醇转化率为84.2%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为97.6:2.4。

[0254] 实施例7-1

[0255] 有机铝化合物的制备

[0256] 将148mg(0.60mmol)的2,6-二苯基苯酚放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将4.6ml甲苯和0.17ml(10质量%,0.30mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在室温下搅拌1小时,由此获得催化剂溶液。

[0257] 实施例7-2

[0258] d-异胡薄荷醇的合成

[0259] 将在实施例7-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5℃,并将1.54g(10.0mmol)的l-香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5℃下搅拌过夜。在反应完成之后,将2ml水添加至反应混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为89.2%,异胡薄荷醇转化率为88.1%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为96.9:3.1。

[0260] 实施例8-1

[0261] 有机铝化合物的制备

[0262] 将148mg(0.60mmol)的2,6-二苯基苯酚放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将4.6ml二氯甲烷和0.17ml(10质量%,0.30mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在40℃下搅拌过夜,由此获得催化剂溶液。

[0263] 实施例8-2

[0264] 1-异胡薄荷醇的合成

[0265] 将在实施例8-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5℃,并将1.54g(10.0mmol)的d-香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5℃下搅拌过夜。在反应完成之后,将2ml水添加至反应混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为98.8%,异胡薄荷醇转化率为93.3%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为98.2:1.8。

[0266] 实施例9-1

[0267] 有机铝化合物的制备

[0268] 将400mg(0.60mmol)的(S,S)-2,2-二甲基- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四(1-萘基)-1,3-二噁茂烷-4,5-二甲醇(下文中称作(S,S)-1-萘基TADOL或(S,S)-1-NAPHTADDOL)放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将9.3ml甲苯和0.35ml(10质量%,0.60mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在室温下搅拌1小时,由此获得催化剂溶液。

[0269] 实施例9-2

[0270] 1-异胡薄荷醇的合成

[0271] 将在实施例9-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5℃,并将3.09g(20.0mmol)的d-香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5℃下搅拌过夜。在反应完成之后,将2ml水添加至反应

混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为94.8%,异胡薄荷醇转化率为91.8%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为90.8:9.2。

[0272] 实施例10-1

[0273] 有机铝化合物的制备

[0274] 将275mg(1.60mmol)的(R)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘基(下文中称作(R)-BINOL)放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将9.3ml甲苯和0.35ml(10质量%,0.60mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在40°C下搅拌过夜,由此获得催化剂溶液。

[0275] 实施例10-2

[0276] 1-异胡薄荷醇的合成

[0277] 将在实施例10-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5°C,并将3.09g(20.0mmol)的d-香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5°C下搅拌过夜。在反应完成之后,将2ml水添加至反应混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为83.7%,异胡薄荷醇转化率为84.8%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为87.8:12.2。

[0278] 实施例11-1

[0279] 有机铝化合物的制备

[0280] 将275mg(1.60mmol)的(R)-BINOL放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将9.3ml甲苯和0.35ml(10质量%,0.60mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在40°C下搅拌过夜,由此获得催化剂溶液。

[0281] 实施例11-2

[0282] 1-异胡薄荷醇的合成(旋光拆开)

[0283] 将在实施例11-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5°C,并将3.09g(20.0mmol)的外消旋形式的香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5°C下搅拌1.5小时。在反应完成之后,将2ml水添加至反应混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为52.5%,异胡薄荷醇转化率为89.9%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为86.8:13.2。在体系中的1-n-异胡薄荷醇的对映选择率为44.3%,1-香茅醛的对映选择率为30.2%。

[0284] 实施例12-1

[0285] 有机铝化合物的制备

[0286] 将400mg(0.60mmol)的(S,S)-1-NAPHTADDOL放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将9.3ml甲苯和0.35ml(10质量%,0.60mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在40°C下搅拌过夜,由此获得催化剂溶液。

[0287] 实施例12-2

[0288] 1-异胡薄荷醇的合成(旋光拆开)

[0289] 将在实施例12-1中获得的催化剂溶液冷却至0-5°C,并将3.09g(20.0mmol)的外消旋形式的香茅醛逐滴添加至该溶液中,接着在0-5°C下搅拌9小时。在反应完成之后,将2ml水添加至反应混合物中,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为51.1%,异胡薄荷醇转化率为85.7%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为89.0:11.0。在体系中的1-n-异胡薄荷醇的对映选择率为16.6%,1-香茅醛的对映选择率为10.4%。

[0290] 实施例13-1

[0291] 有机铝化合物的制备

[0292] 在氮气气氛下将286mg(1.00mmol)的(R)-BINOL放置在50ml希莱克烧瓶中。在氮气置换之后,将11ml庚烷和0.58ml(10质量%,1.00mmol)的甲基铝氧烷-甲苯溶液顺次添加至该烧瓶中,并将所得混合物在40℃下搅拌16小时。蒸馏除去溶剂以获得白色固体(有机铝化合物)。

[0293] 实施例13-2

[0294] 1-异胡薄荷醇的合成

[0295] 在氮气气氛下将6ml庚烷添加至在实施例13-1中获得的固体。将体系中的温度冷却至0-5℃,并将1.54g(10mmol)的d-香茅醛逐滴添加至该混合物中,接着在0-5℃下搅拌2小时。使反应液静置约30分钟,并将4.5ml上清液用注射器收集。添加2ml水,并用气相色谱分析有机层。结果,基质转化率为99.6%,异胡薄荷醇转化率为96.8%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为93.4:6.6。

[0296] 作为第二反应,添加4.5ml庚烷至在希莱克烧瓶中的残余物,并在重新开始搅拌的同时将体系的内部再次冷却至0-5℃。将1.54g(10mmol)的d-香茅醛逐滴添加至希莱克烧瓶中。在完成逐滴添加之后,收集样品并用气相色谱分析。在0-5℃下进一步进行搅拌3小时。使反应液静置约30分钟,并将4.5ml上清液用注射器收集。添加2ml水,并用气相色谱分析有机层。

[0297] 在第二反应中,在逐滴添加之后即刻的体系中的基质转化率为38.2%,在反应3小时后的基质转化率为97.8%,异胡薄荷醇选择率为95.7%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为94.8:5.2。

[0298] 作为第三反应,添加4.5ml庚烷至在希莱克烧瓶中的残余物,并在重新开始搅拌的同时将体系的内部再次冷却至0-5℃。将1.54g(10mmol)的d-香茅醛逐滴添加至希莱克烧瓶中。在完成逐滴添加之后,收集样品并用气相色谱分析。在0-5℃下进一步进行搅拌3小时。添加2ml水至反应液的4-5ml上清液中以完成反应相,并用气相色谱分析有机层。

[0299] 在第三反应中,在逐滴添加之后即刻的体系中基质转化率为27.8%,在反应3小时后的基质转化率为96.9%,异胡薄荷醇选择率为95.4%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为95.1:4.9。

[0300] 作为第四反应,添加4.5ml庚烷至在希莱克烧瓶中的残余物,并在重新开始搅拌的同时将体系的内部再次冷却至0-5℃。将1.54g(10mmol)的d-香茅醛逐滴添加至希莱克烧瓶中。在完成逐滴添加之后,收集样品并用气相色谱分析。在0-5℃下进一步进行搅拌5小时。添加2ml水至反应液的4-5ml上清液中以完成反应相,并用气相色谱分析有机层。

[0301] 在所述第四反应中,在逐滴添加之后即刻的体系中基质转化率为31.1%,在反应5小时后的基质转化率为92.9%,异胡薄荷醇选择率为94.8%,并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为95.5:4.5。

[0302] 作为第五反应,添加4.5ml庚烷至在希莱克烧瓶中的残余物,并在重新开始搅拌的同时将体系的内部再次冷却至0-5℃。将1.54g(10mmol)的d-香茅醛逐滴添加至希莱克烧瓶中。在完成逐滴添加之后,收集样品并用气相色谱分析。在0-5℃下进一步进行搅拌7小时。添加2ml水至反应液中以完成反应,并用气相色谱分析有机层。

[0303] 在所述第五反应中,在逐滴添加之后即刻的体系中的基质转化率为25.4%,在反

应7小时后的基质转化率为90.9%，异胡薄荷醇选择率为92.9%，并且1-n-异胡薄荷醇与其它异构体的比例为94.5:5.5。

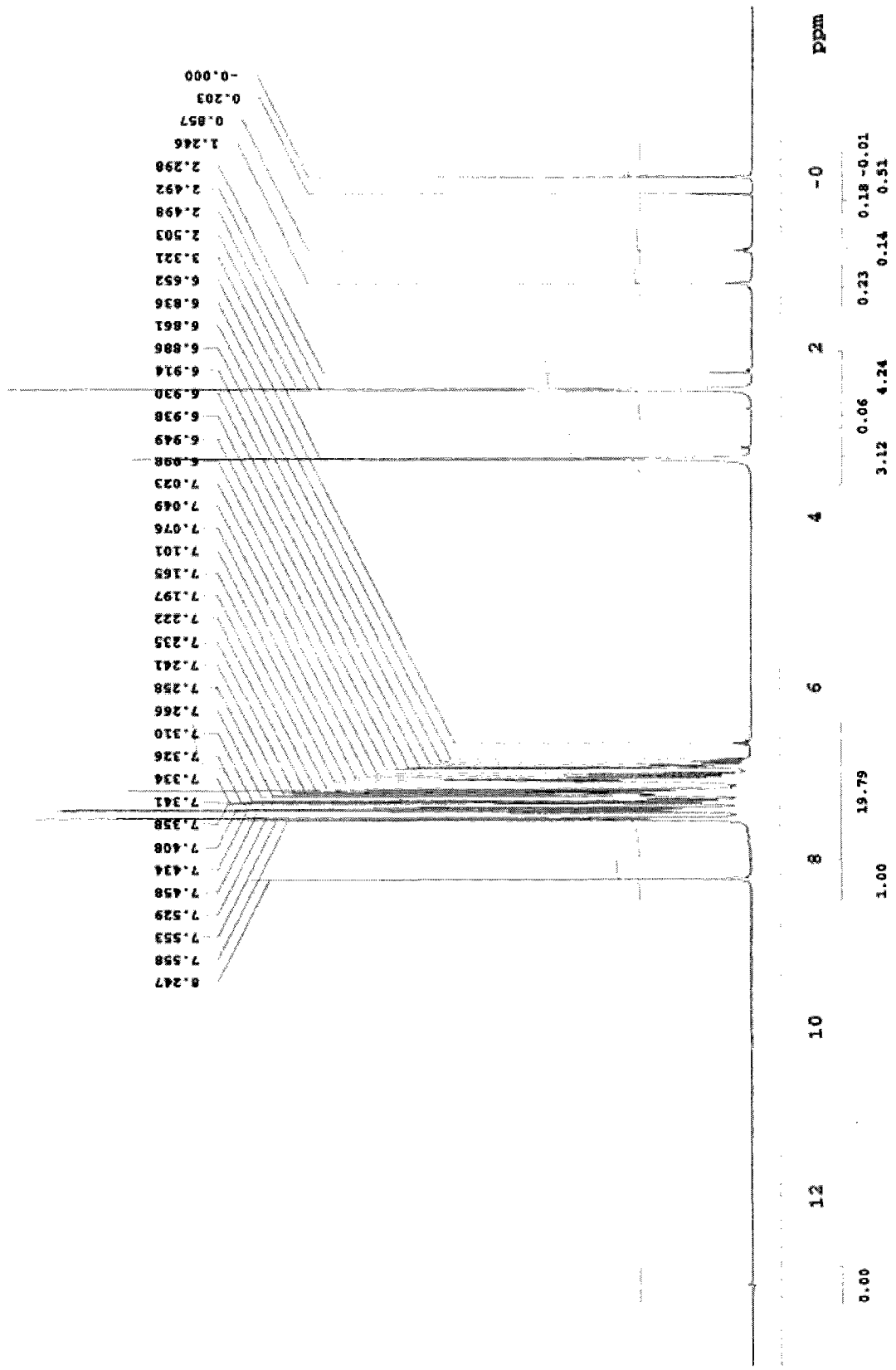


图1

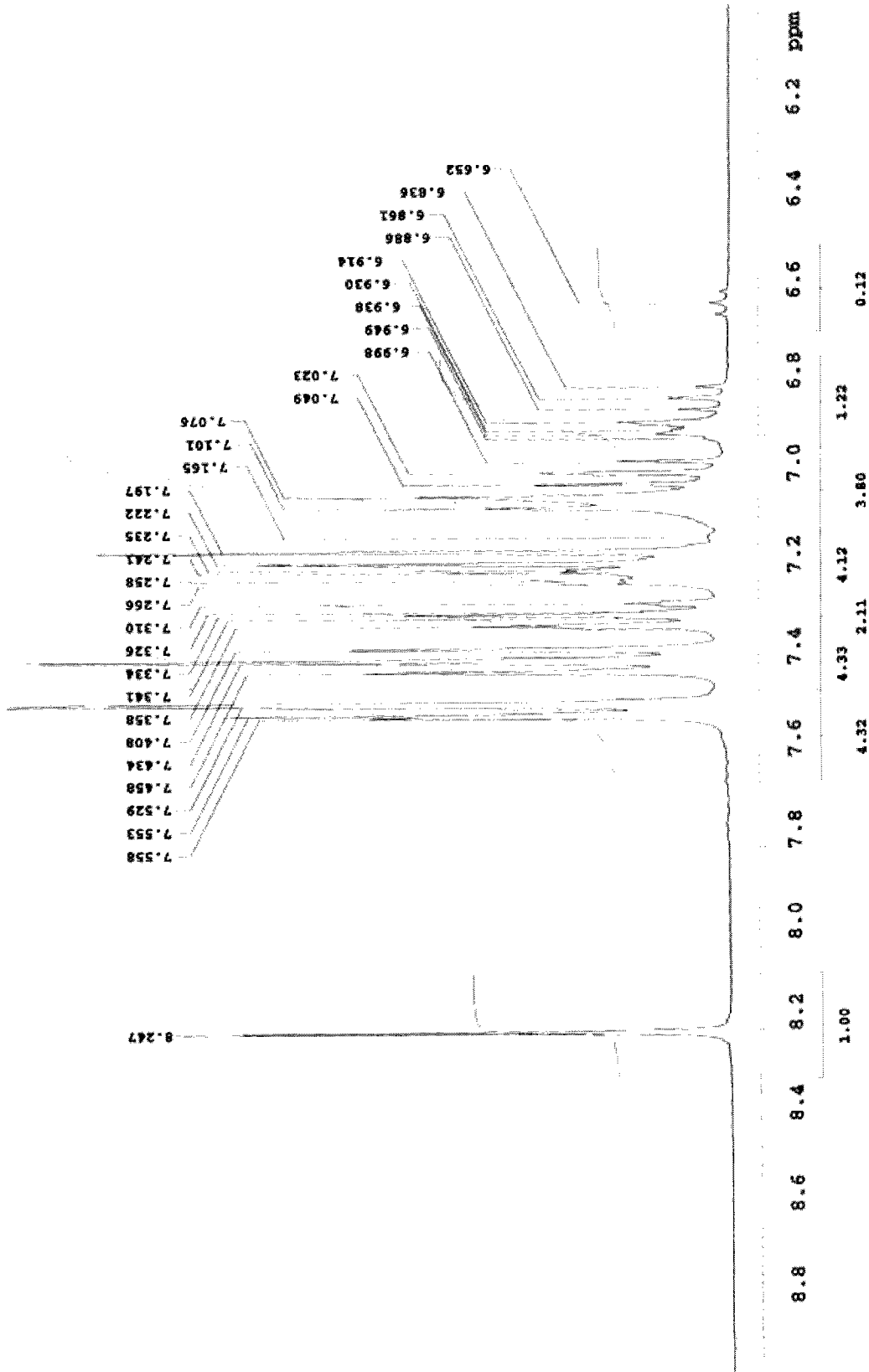


图2

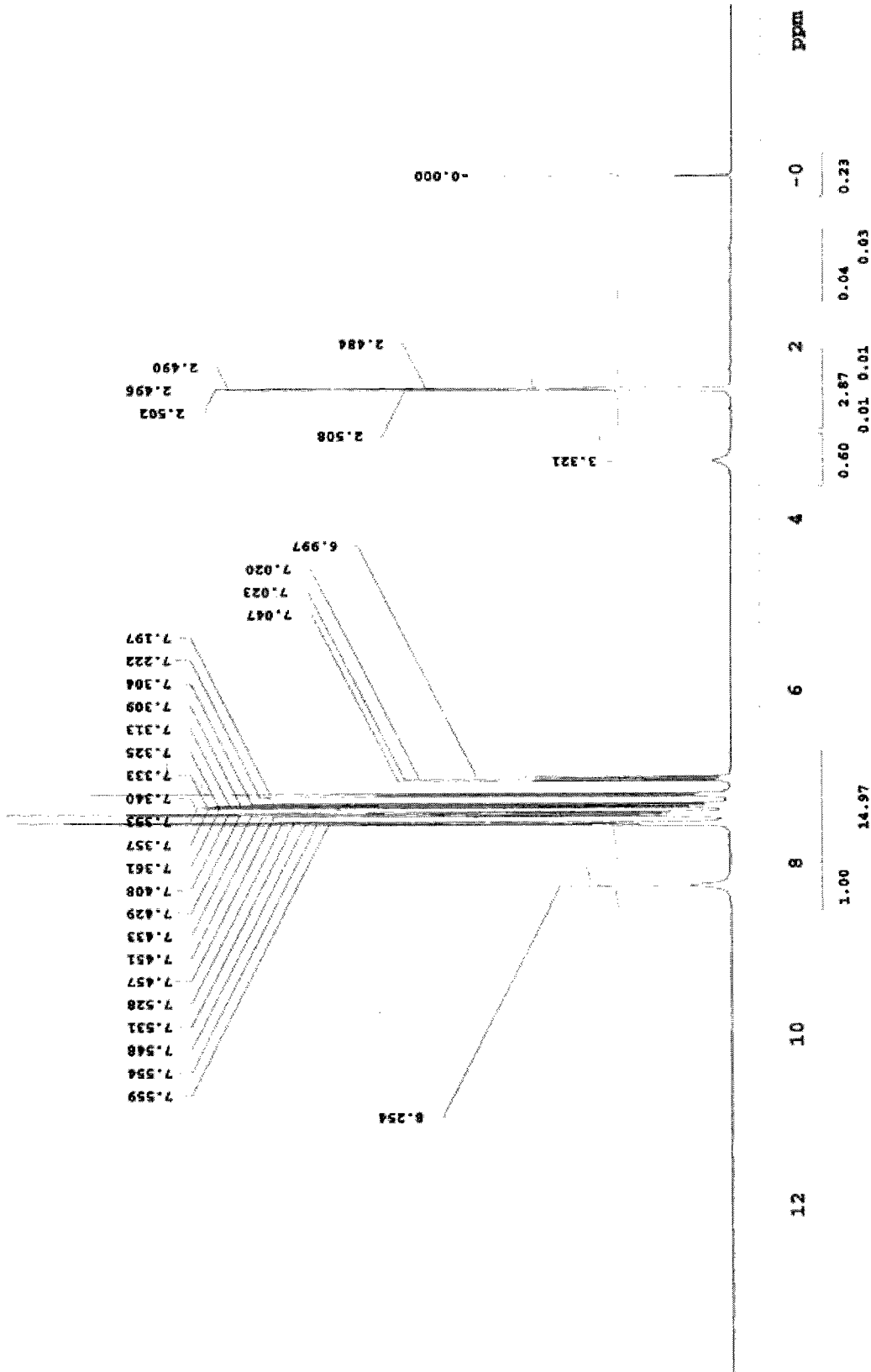


图3

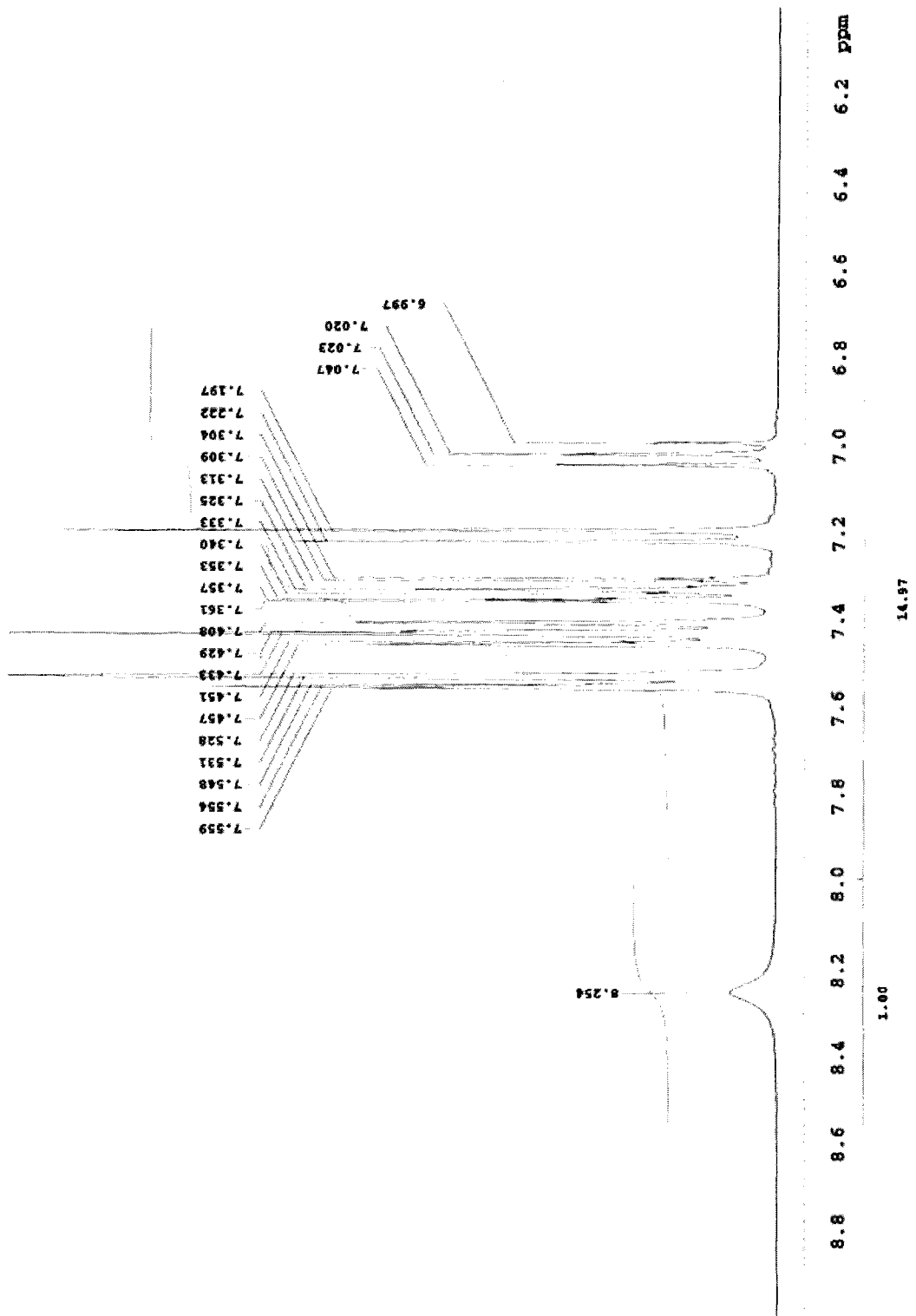


图4