

申請日期	91-8-27
案 號	91119385
類 別	LOC 39/17, 39/14, 39/18, 39/11, 39/16

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明名稱	中 文	3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚與其製造方法
	英 文	3-ALKYLATED-5,5',6,6',7,7',8,8'-OCTAHYDRO-2,2'-BINAPHTHOLS AND 3,3'-DIALKYLATED-5,5',6,6',7,7',8,8'-OCTAHYDRO-2,2'-BINAPHTHOLS AND PROCESSES FOR MAKING THEM
二、發明人	姓 名	1.海倫 S.M. 陸 HELEN S.M. LU 2.拉飛爾 夏皮洛 RAFAEL SHAPIRO 3.顧偉明 WEIMING QIU
	國 籍	均美國 U.S.A.
住、居所	住、居所	1. 美國賓州沃林福市諾爾路209號 209 KNOLL ROAD, WALLINGFORD, PENNSYLVANIA 19086, U.S.A. 2. 美國德來懷州威明頓市福思諾路1415號 1415 FRESNO ROAD, WILMINGTON, DELAWARE 19803, U.S.A. 3. 美國德來懷州威明頓市查爾斯鎮路303號 303 CHARLESTOWN DRIVE, WILMINGTON, DELAWARE 19808, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	羅傑 鮑曼 ROGER A. BOWMAN
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國 籍	美國 U.S.A.
住、居所 (事務所)	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號 1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	羅傑 鮑曼 ROGER A. BOWMAN

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
 美國 2001年11月26日 09/994,099 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝訂線

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明大致關於組合物3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及特定3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，及製造3-烷基化-與3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法。

發明背景

磷系配位基可在如氫甲醯化與氫氰化之工業重要反應中作為觸媒系統之一部份。可用配位基包括膦、次膦酸鹽、膦酸鹽、與亞磷酸鹽。參見PCT專利申請案WO 99/06146與WO 99/62855。在此技藝利用單(磷)配位基與貳(磷)配位基。單(磷)配位基為含作為過渡金屬之予體之單一磷原子之化合物，而貳(磷)配位基通常含兩個予體原子，而且一般與過渡金屬形成環形鉗合結構。

不似其3-烷基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚同系物，製備3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法出現在文獻中。一種揭示於J. Chem. Soc., C 1971, 23之方法教示，藉由使用鐵氰化鉀與FeCl₃為主方法偶合3-第三丁基-5,6,7,8-四氫-2-萘酚，各以僅25%與6%之產率製備3,3'二第三丁基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。其亦揭示可以大為過量之MnO₂ (20倍之重量)進行3-第三丁基-5,6,7,8-四氫-2-萘酚之偶合而產生3,3'二第三丁基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。

另一種揭示於Acta Chem. Scand. 1970, 24, 580之方法教示偶合3,4-二甲基-5,6,7,8-四氫-2-萘酚而以43%之產率

五、發明說明(2)

產生3,3',4,4'-四甲基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。J. Org. Chem. 1978, 43, 1930揭示，藉3,3'-二(溴甲基)-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚 LiAlH_4 還原製備3,3'-二甲基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。

在先行技藝尚無關於酸催化烷化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚以製造3-烷基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚或3,3'-二烷基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之報告。酚類之酸催化烷化為已知的。例如，美國專利4,912,264揭示雜多酸催化之酚與萘酚烷化。美國專利2,733,274揭示甲苯酚磺酸催化之酚烷化。J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 303揭示氯化鋁催化之酚烷化。Industrial and Engineering Chem., 1943, 35, 264揭示硫酸催化之酚烷化。亦已回顧芳族化合物之夫-夸烷化。例如，參見Olah, G.A.之Friedel-Crafts and Related Reactions, Wiley-Interscience: 紐約, 1964, 第II卷, 第I部, Roberts, R.之Friedel-Crafts Alkylation Chemistry, Marcel Dekker, 1984, 及March J.之Advanced Organic Chemistry, 第4版, Wiley-Interscience: 紐約, 1992, 第534-539頁。

近來，已發現作為耐水路易斯酸觸媒之稀土金屬三氟甲磺酸可用於苯與酚衍生物與第二烷基甲磺酸之夫-夸烷化。參見SynLett, 1998, 255-256及Synthesis, 1999, 603-606。

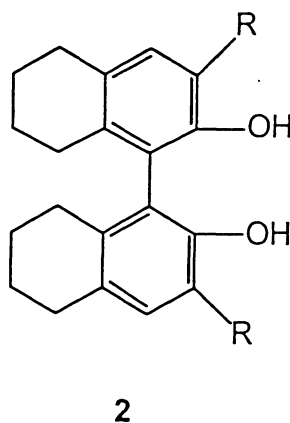
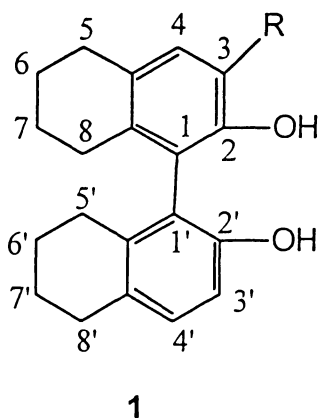
使用 LiAlH_4 、大為過量之 MnO_2 、或甚至化學計量之量

五、發明說明 (3)

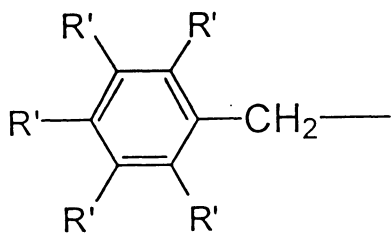
之鐵氰化鉀進行烷基化、氫化聯萘酚之工業規模製備並不切實際。此方法預期產生大量副產物。因此，在此技藝存在製備3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之實用及一般方法之需要。

發明概要

在其組合物態樣，本發明提供式(1)之3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及式(2)之3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。



其中：



R為C₁至C₂₀烷基，C₃至C₂₀環烷基、或上式之苄基

其中各R'獨立地為H、至多6個碳原子之烷基或環烷基；其

五、發明說明 (4)

條件為在式(2)中，在R為烷基時，烷基必須不為甲基或第三丁基。

在其第一方法態樣，本發明提供一種藉由在酸觸媒存在下，如氯化鋁、三氟甲磺酸，甲苯磺酸、磷鎢酸、矽鎢酸、磷鉬酸、三氟甲磺酸銦或鋁、聚合全氟化磺酸(如DuPont銷售之材料Nafion[®])與聚合磺酸(如Aldrich銷售之材料Amberlyst[®] 15離子交換樹脂或Dow銷售之材料Dowex 32[®])，以烯屬烴或環烯屬烴接觸5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，而製造3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法。

在其第二方法態樣，本發明提供一種藉由在路易斯酸觸媒存在下，如氯化鋁或氯化鋅，以鹵化苄基或鹵化第三烷基接觸5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，而製造3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法。

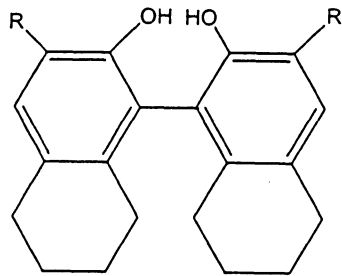
在其第三方法態樣，本發明提供一種藉由在酸觸媒存在下，如三氟甲磺酸或三氟甲磺酸銦，以烷基磺酸酯、氟化烷基磺酸酯、烷基苯磺酸酯、或烷基對甲苯磺酸酯接觸5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，而製造3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法。

在其第四方法態樣，本發明提供一種藉由在氯化鋁、三氟甲磺酸、甲苯磺酸、磷鎢酸、矽鎢酸、磷鉬酸、三氟甲

五、發明說明 (5)

磺酸銦或鋁、聚合全氟化磺酸(如Nafion[®])、或聚合磺酸存在下，以苄醇、或第二或第三醇接觸5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，而製造3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法。

在另一個態樣，本發明為下式化合物



其中：

R為H；及

R'為乙基、C₃至C₆第二、第三、或環形烷基；

或上式化合物，其中

R與R'相同且選自包括

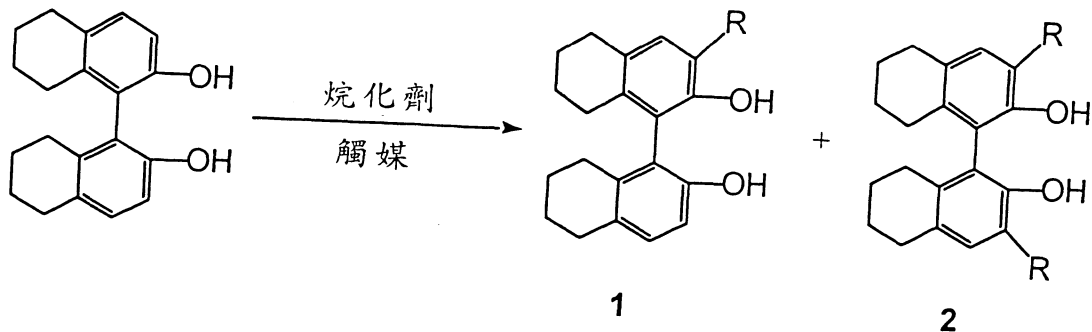
乙基、C₃至C₆第二或環形烷基。

較佳化合物為其中R與R'相同且選自包括乙基、異丙基、環戊烯基、與環己基。

發明之詳細說明

本發明之烷基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚可藉由在觸媒存在下烷化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚而製備，如下所示。

五、發明說明 (6)



原料 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚可藉由使用 PtO_2 觸媒將 2,2'-聯萘酚氫化而得到，如 Tetrahedron Lett. 1997, 5273 所述。

本發明之第一方法態樣為一種藉由在酸觸媒存在下，以烯屬烴或環烯屬烴將 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚酸催化、選擇性烷化，而製造烷基化 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法。適合之觸媒包括以下： AlCl_3 、三氟甲磺酸、甲苯磺酸、磷鎢酸、矽鎢酸、磷鉬酸、三氟甲磺酸銦或鋁、聚合全氟化磺酸（如 DuPont 銷售之材料 Nafion[®]）與聚合磺酸（如 Aldrich 銷售之材料 Amberlyst[®] 15 離子交換樹脂或 Dow 銷售之材料 Dowex 32[®]）。磷鎢酸較佳。烯屬烴包括含 3 至 20 個碳之單乙烯不飽和化合物，如丙烯、丁烯、戊烯、己烯、環戊烯、單己烯等。在利用單取代或 1,2-二取代烯屬烴作為烷化劑時，反應可在 20°C 至 220°C 進行，較佳為 90°C 至 180°C，及在利用 1,1-二取代、三取代、四取代、或芳基取代烯屬烴作為烷化劑時為 40°C 至 90°C。烷化反應可純（無溶劑）或在惰性溶劑中進行，如硝基甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷、氯苯、二氯苯、硝基

五、發明說明 (7)

苯、或這些溶劑之組合。亦可使用其他溶劑，如苯、甲苯與二甲苯，但是溶劑應可烷化。在烯屬烴之沸點低於反應溫度時，反應在熱壓器中或藉由在大氣壓力將烯屬烴進料而進行。在溶劑之沸點低於反應溫度時，反應可在熱壓器中進行。比聯萘酚大為過量之烯屬烴產生雙烷基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，而約2當量或更少之烯屬烴(相對於5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚)產生單與雙基烷化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。

本發明之第二方法態樣為一種藉由在路易斯酸觸媒存在下，以鹵化苄基或鹵化第三烷基反應5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，而製造烷基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法。適合之觸媒包括以下：氯化鋁、氯化鋅、三氯化硼、 SnCl_4 、 SbCl_5 、與 ZrCl_4 。氯化鋅較佳。適合之鹵化物為溴化物與氯化物。反應可在 0°C 至 100°C 進行，較佳為 20°C 至 80°C 。烷化反應可在惰性溶劑中進行，如硝基甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷、氯苯、二氯苯、硝基苯、或這些溶劑之組合。亦可使用其他溶劑，如苯、甲苯與二甲苯，但是溶劑應可烷化。在使用鹵化第三烷基作為烷化劑時，反應對單烷基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚為非常選擇性，即使是在使用數當量之鹵化第三烷基時。然而，在使用大為過量之鹵化第三烷基及使反應在較高溫進行較長時間時，最後形成雙烷基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。在使用鹵化苄基作為烷化劑時，在使用相對聯萘酚為大為過量之鹵化苄基時

五、發明說明 (8)

形成雙苄基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，而一當量鹵化苄基(相對於5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚)產生絕大部份之單苄基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。

本發明之第三方法態樣為一種藉由在酸觸媒存在下，以烷基磺酸酯(如烷基甲磺酸酯、烷基三氟甲磺酸酯、烷基對甲苯磺酸酯、與烷基苯磺酸酯)反應5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，而製造烷基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法。適合之烷基磺酸酯具有式A-SO₃-B，其中A為C₁至C₈烷基、C₁至C₈氟化烷基、C₆至C₁₀芳基、或C₆至C₁₀氟化芳基；及B為C₁至C₂₀烷基。用於以烷基磺酸酯將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚烷化之適合觸媒包括路易士酸，如氯化鋁與三氟化硼，及其他酸觸媒，如三氟甲磺酸、甲苯磺酸，及稀土金屬三氟甲磺酸鹽，如三氟甲磺酸銦、三氟甲磺酸釷或三氟甲磺酸鏷。三氟甲磺酸與三氟甲磺酸銦為較佳之觸媒。5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之烷化可在20°C至220°C進行，較佳為90°C至180°C。烷化反應可在惰性溶劑中進行，如硝基甲烷、二氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、氯苯、二氯苯、硝基苯、或這些溶劑之組合。亦可使用其他溶劑，如苯、甲苯與二甲苯，但是溶劑應可烷化。視化學計量及使用之烷化劑而定，5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚與烷基磺酸酯之反應產物不同。大為過量之烷基磺酸酯產生雙烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，而約1.5當量或更少

五、發明說明 (9)

之烷基磺酸酯(相對於5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚)產生絕大部份之單烷基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。

本發明之第四方法態樣為一種藉由在酸觸媒存在下，以苳醇、含3至20個碳原子之第二與第三醇反應5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，而製造烷基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法。適合之觸媒包括以下：三氟甲磺酸、甲苯磺酸、氯化鋁、磷鎢酸、矽鎢酸、磷鉬酸、聚合全氟化磺酸(如Nafion[®]15離子交換樹脂與Dowex[®]32)。三氟甲磺酸較佳。以醇將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚烷化可在20°C至220°C進行，較佳為90°C至180°C。烷化反應可在惰性溶劑中進行，如硝基甲烷、二氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、氯苯、二氯苯、硝基苯、或這些溶劑之組合。亦可使用其他溶劑，如苯、甲苯與二甲苯，但是溶劑應可烷化。視化學計量及使用之烷化劑而定，5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚與醇之反應產物不同。在使用第三醇作為烷化劑時，主要得到單烷基化5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，即使是在應用數當量過量之第三醇時。大為過量之第二醇(相對於5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚)產生單與雙烷基化產物。

用於本發明方法之觸媒可為未支撐或支撐。適合之撐體包括二氧化矽、沸石、矽酸鋁、與聚苯乙烯。

藉本發明方法製造之產物可作為製造可用於製造觸媒之

五、發明說明 (10)

含磷配位基之反應物，此觸媒依序用於氫氰化與氫甲醯化反應。

雙牙亞磷酸鹽配位基可如美國專利5,235,113所述，以本發明之方法製造之化合物接觸磷氯化物而製備。最近之美國專利6,031,120與6,069,267，其揭示在此併入作為參考，敘述雙牙亞磷酸鹽配位基之選擇性合成，其中由三氯化磷與酚(如鄰甲苯酚)原位製備磷氯化物，然後在相同反應容器中以芳族二醇處理而產生雙牙亞磷酸鹽配位基。本發明方法之烷化產物可在以上之方法中代替芳族二醇。

本發明之方法製造之化合物可用以藉以下之方法製造聚合配位基，其包含(1)在路易士酸觸媒存在下，以含氯化苄基聚合物反應本發明方法製造之化合物，及(2)在有機鹼存在下，以至少一種磷氯化物反應步驟(1)之產物。較佳為，路易士酸觸媒為氯化鋅或氯化鋁，及有機鹼為三烷胺。

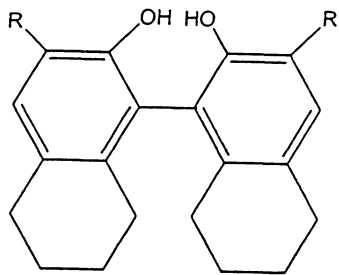
兩種使用含磷配位基之特別重要工業催化反應為烯烴氫氰化及分支腈成為線形腈之異構化。亞磷酸鹽配位基對兩種反應特別有用。使用具有單牙或雙牙亞磷酸鹽配位基之過渡金屬錯合物將未活化及活化乙烯不飽和化合物(烯烴)氫氰化為眾所周知的。雙牙次膦酸鹽與膦酸鹽配位基可作為乙烯不飽和化合物之氫氰化用觸媒系統之一部份。雙牙次膦酸配位基亦可作為芳族乙烯基化合物之氫氰化用觸媒系統之一部份。

利用由含磷配位基製造之觸媒之氫甲醯化為另一個工業

五、發明說明(11)

上有用之方法。爲此目的使用膦配位基，包括二膦，爲眾所周知的。使用由亞磷酸鹽配位基製造之觸媒亦爲眾所周知的。此觸媒通常含第VIII族金屬。例如，參見美國專利5,235,113，此揭示在此併入作爲參考。

本發明亦關於下式化合物



其中：

R爲H；及

R'爲乙基、C₃至C₆第二、第三、或環形烷基；

或上式化合物，其中

R與R'相同且選自包括

乙基、C₃至C₆第二或環形烷基。

較佳化合物爲其中R與R'相同且選自包括乙基、異丙基、環戊烯基、與環己基。

實例

以下非限制性、代表性實例描述本發明之方法及組合物。

實例1

3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚與

3,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-

五、發明說明 (12)

聯萘酚之合成

將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(30.0克)、二甲苯(5毫升)與磷鎢酸(1.5克)之混合物加熱至140°C。經乾冰冷凝器將丙烯(8.9克)緩慢地加入混合物。反應混合物之GC分析顯示5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為98%。亦觀察到少量異丙基化二甲苯。混合物藉急驟管柱純化而產生14.5克3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚, mp 110°C; 3.7克3,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚, mp 152-3°C; 及含38%之3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚與33%之3,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之混合物(15克)。

3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚:

^{13}C NMR (CDCl_3): 22.57, 22.63, 22.96, 23.02, 23.2, 26.9, 27.09, 27.14, 29.3, 29.4, 112.9, 118.4, 119.2, 127.7, 129.5, 130.1, 131.0, 132.5, 133.9, 137.2, 148.7, 151.5 ppm。 ^1H NMR (CDCl_3): 1.27 (d, $J = 7$ Hz, 6 H), 1.68 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 2.23 (m, 4H), 2.76 (m, 4H), 3.28 (七重線, $J = 7$ Hz, 1H), 4.61 (s, 1H), 4.63 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 7.08 (s, 1H) ppm。

3,3'-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚:

^1H NMR (CDCl_3): 1.27 (d, $J = 7$ Hz, 12 H), 1.68 (m, 4H), 1.73 (m, 4H), 2.17 (AB q & t, $J = 17, 6$ Hz, 4H), 2.78 (t, $J = 6$ Hz, 4H), 3.27 (七重線, $J = 7$ Hz, 2H),

五、發明說明 (13)

4.64 (s, 2H), 6.98 (s, 2H) ppm。

實例23,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之合成

將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(44.0克)、二氯苯(10毫升)與磷鎢酸(2.3克)之混合物加熱至130°C。經乾冰冷凝器將過量丙烯加入混合物。反應以GC分析監測。反應混合物含6%之單異丙基化產物及83%之二異丙基化產物。混合物藉急驟管柱純化而產生20.0克3,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚

實例33,3'-二環戊基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之合成

將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(48克)、磷鎢酸(2.4克)與環戊烯(58克)之混合物裝入Hastelloy反應器中。將反應器加熱至180°C 40小時。混合物藉管柱層析術(矽膠，以2%乙酸乙酯/己烷溶離)純化而產生29.5克(42%)之2,2'-二環戊基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，mp 143-152°C。¹³C NMR (CDCl₃): 22.96, 25.31, 26.68, 29.19, 32.72, 32.75, 39.20, 118.58, 128.14, 129.20, 129.74, 133.91, 149.14 ppm。¹H NMR (CDCl₃): 1.60 (m, 10H), 2.0 (d, 4H), 2.65 (t, J = 4 Hz, 2H), 3.27 (五重線, J = 7 Hz, 1H), 4.55 (s, 1H), 6.92 (s, 1H) ppm。

實例4

五、發明說明 (14)

5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚以丙烯及磷鎢酸觸媒烷化

在 17 重量 % 磷鎢酸存在下，在 60 至 70 psi 丙烯下將 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚於鄰二氯苯與十二烷之溶液(24 重量 % 之 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，63 重量 % 之鄰二氯苯，13 重量 % 之十二烷)加熱至 140°C 3 小時。GC 分析顯示 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為 100%，而且形成 3,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(55%)。

實例 55,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚以丙烯及Amberlyst® 15 離子交換樹脂觸媒烷化

在 17 重量 % 購自 Aldrich(美國威斯康辛州 53201 Milwaukee PO Box 35)之 Amberlyst® 15 離子交換樹脂存在下，在 60 至 70 psi 丙烯下將 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚於鄰二氯苯與十二烷之溶液(24 重量 % 之 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，63 重量 % 之鄰二氯苯，13 重量 % 之十二烷)加熱至 140°C 3 小時。GC 分析顯示 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為 53%，而且形成 3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(18%)。

實例 65,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚以丙烯及 Nafion®/矽石觸媒烷化

五、發明說明 (15)

在17重量%購自Engelhard (俄亥俄州Beachwood之Engelhard公司, Nafion[®] SAC 13)之Nafion[®]/矽石存在下, 在60至70 psi丙烯下將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚於鄰二氯苯與十二烷之溶液(24重量%之5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚, 63重量%之鄰二氯苯, 13重量%之十二烷)加熱至140°C 3小時。GC分析顯示5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為100%, 而且形成3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(22%)與3,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(54%)。

實例75,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚以丙烯及矽石上三氟甲磺酸觸媒烷化

在17重量%購自United Catalysts公司(肯塔基州40232 Louisville PO Box 32370)之矽石上三氟甲磺酸存在下, 在60至70 psi丙烯下將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚於鄰二氯苯與十二烷之溶液(24重量%之5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚, 63重量%之鄰二氯苯, 13重量%之十二烷)加熱至140°C 3小時。GC分析顯示5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為81%, 而且基於消耗之5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚形成3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(55%)與3,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(25%)。

實例8

五、發明說明 (16)

5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚以丙烯及硫酸化氧化鋯觸媒烷化

在17重量%購自MEL Chemicals(紐澤西州Flemington之MEL Chemicals, XZO682/01)之硫酸化氧化鋯存在下,在60至70 psi丙烯下將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚於鄰二氯苯與十二烷之溶液(24重量%之5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚,63重量%之鄰二氯苯,13重量%之十二烷)加熱至140°C 3小時。GC分析顯示5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為100%,而且形成3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(5%)與3,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(77%)。

實例95,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚以丙烯及Dowex 32[®](磺酸為主離子交換樹脂)觸媒烷化

在17重量%購自Dow Chemical(美國密西根州Midland)之Dowex 32[®], Dow No. 8435445存在下,在60至70 psi丙烯下將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚於鄰二氯苯與十二烷之溶液(24重量%之5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚,63重量%之鄰二氯苯,13重量%之十二烷)加熱至140°C 3小時。GC分析顯示5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為100%,而且形成3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(25%)與3,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(55%)。

五、發明說明 (17)

實例105,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚以丙烯及
Deloxin® ASP (矽石上烷基磺酸)觸媒烷化

在 17 重量 % 之 Degussa 公司 (德國 Hanau) 製造之 Deloxin® ASP (矽石上烷基磺酸)存在下，在 60 至 70 psi 丙烯下將 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚於鄰二氯苯與十二烷之溶液 (24 重量 % 之 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，63 重量 % 之鄰二氯苯，13 重量 % 之十二烷)加熱至 140°C 3 小時。GC 分析顯示 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為 100%，而且形成 3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚 (63%) 與 3,3'-二異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚 (<10%)。

實例115,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚
以氯化第三丁基及氯化鋅觸媒烷化

將 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚 (5.0 克)、氯化鋅 (0.4 克)、氯仿 (5 毫升)、與氯化第三丁基 (10 克) 之混合物加熱至 60°C 4 小時。GC 分析顯示 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為 90%，而且基於消耗之 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚形成 3-第三丁基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚 (95%) 與 3,3'-二第三丁基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚 (~2.4%)。混合物藉急驟管柱層析術純化而產生 4.36 克固體。¹H NMR (CDCl₃): 1.43 (s, 9H), 1.65-1.88 (m, 8H), 2.09-2.34

五、發明說明 (18)

(m, 4H), 2.71-2.79 (m, 4H), 4.66 (s, 1H), 4.87 (s, 1H), 6.82 (d, 1H, J = 8Hz), 7.04 (d, 1H, J = 8 Hz), 7.10 (s, 1H) ppm。 ^{13}C NMR (CDCl_3): 22.9, 23.0, 23.1, 23.2, 26.8, 27.0, 29.2, 29.4, 29.6, 34.5, 113.0, 119.1, 119.3, 128.2, 128.9, 130.0, 131.0, 133.8, 134.2, 137.2, 149.9, 151.6 ppm。

實例125,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚以苳醇及三氟甲磺酸烷化

將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(1.5克)、三氟甲磺酸(61毫克)、鄰四氯化碳(2毫升)、與苳醇(0.55克)之混合物加熱至80 °C 2.5小時。GC分析顯示5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為7%，而且基於消耗之5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚形成3-苳基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(90%)。將10毫升10% NaOH加入冷卻之反應混合物。將層分離，及水層以乙酸乙酯萃取。將有機層組合物，以鹽水清洗，乾燥及濃縮。粗材料藉急驟管柱層析術純化(矽膠，以2%乙酸乙酯/己烷至5%/乙酸乙酯/己烷溶離)而產生1.13克固體(產率58%)。 ^1H NMR (CDCl_3): 1.56-1.67 (m, 8H), 2.03-2.21 (m, 4H), 2.59-2.67 (m, 4H), 3.93 (s, 2H), 4.47 (s, 1H), 4.56 (s, 1H), 6.72 (d, 1H, J = 5Hz), 6.79 (s, 1H), 6.96 (d, 1H, J = 5Hz), 7.10 - 7.21 (m, 5H), ppm。 ^{13}C NMR (CDCl_3): 22.79, 22.87, 22.91, 26.79, 26.94, 29.00,

五、發明說明 (19)

29.07, 35.72, 112.78, 118.52, 118.90, 125.02, 125.71, 128.18, 128.68, 129.62, 129.94, 130.83, 131.68, 134.76, 136.96, 140.85, 149.07, 151.23 ppm。

實例135,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚以氯化苄基及氯化鋅觸媒烷化

將5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(0.59克)、氯化鋅(40毫克)、氯仿(2毫升)、與氯化苄基(0.27克)之混合物加熱至60°C 4.5小時。GC分析顯示5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之轉化率為70%，而且形成3-苄基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(95%)。

實例143-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之合成

在氫下使5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(2克，6.8毫莫耳)、甲磺酸異丙酯(5.5毫莫耳)、三氟甲磺酸銦(0.34克，5毫耳%)、與四氯化碳(10毫)升之混合物回流。18小時後，GC分析顯示以65%轉化率產生78%之所需產物。加入額外之甲磺酸異丙酯(3.1毫莫耳)，及將反應混合物回流又8小時。GC顯示轉化率為86%，及對3-異丙基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之選擇性為76%。混合物以醚(20毫升)及10% HCl (20毫升)稀釋。將層分離，及水層以醚萃取(3×20毫升)。將醚層組合，乾燥(MgSO₄)，及濃縮。粗產物藉管柱層析術純化(SiO₂，2%乙

五、發明說明 (20)

酸乙酯/己烷)而產生1.1克白色固體(48%)。mp : 100-102 °C。

實例153-異戊基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之合成

在氫下使5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(2克, 6.8毫莫耳)、甲磺酸異戊酯(6.34毫莫耳)、三氟甲磺酸銦(0.34克, 5莫耳%)、與四氯化碳(10毫升)之混合物回流10小時。GC顯示轉化率為93%及對3-環戊基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之選擇性為77%。混合物以醚(20毫升)及10% HCl (20毫升)稀釋。將層分離, 及水層以醚萃取(3×20毫升)。將醚層組合, 乾燥(MgSO₄), 及濃縮。粗產物藉管柱層析術純化(SiO₂, 2%乙酸乙酯/己烷)而產生1.4克白色固體(57%)。¹H NMR (CDCl₃): 1.58 (m, 14 H), 2.05 (m, 6H), 2.66 (m, J = 5 Hz, 4H), 3.18 (五重線, J = 8 Hz, 1H), 4.52 (s, 1H), 4.51 (s, 1H), 6.73 (d, J = 8 Hz, 1H), 6.92 (s, 1H), 6.97 (d, J = 8 Hz, 1H) ppm。¹³C NMR (CDCl₃): 22.82, 22.87, 23.01, 25.36, 26.70, 26.94, 29.09, 29.20, 32.73, 32.75, 39.28, 112.73, 118.23, 119.13, 128.24, 129.19, 129.85, 130.72, 133.72, 137.03, 149.14, 及 151.33 ppm。

實例163-第三丁基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-

五、發明說明 (21)

聯萘酚之合成

將 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚(1克, 3.4毫莫耳)、第三丁醇(1.4克)、三氟甲磺酸(0.04克)之混合物溶於2毫升1,2-二氯苯。混合物在120°C加熱2.5小時。GC顯示以97%之轉化率成爲87%之單丁基化產物, 及10%之貳丁基化產物。將混合物冷卻, 及以10毫升水與10毫升醚稀釋。將層分離, 及有機層以碳酸氫鈉溶液清洗, 乾燥, 及濃縮。粗產物藉管柱層析術純化(矽膠, 2%乙酸乙酯/己烷)而產生0.7克白色固體。

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚與其製造方法)

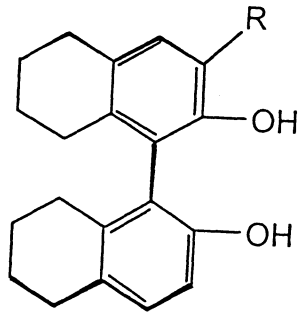
茲揭示組合物-3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，及其各種製法，其均涉及5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之烷化。

英文發明摘要(發明之名稱： 3-ALKYLATED-5,5',6,6',7,7',8,8'-OCTAHYDRO-2,2'-BINAPHTHOLS AND 3,3'-DIALKYLATED-5,5',6,6',7,7',8,8'-OCTAHYDRO-2,2'-BINAPHTHOLS AND PROCESSES FOR MAKING THEM)

The compositions 3-alkylated-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-2,2'-binaphthol and 3,3'-dialkylated-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-2,2'-binaphthol are disclosed, as well as various processes for making them, all involving the alkylation of 5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-2,2'-binaphthol.

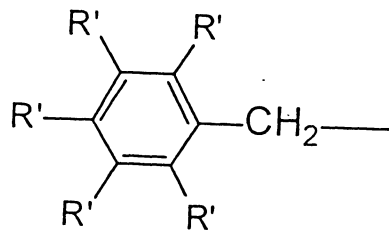
六、申請專利範圍

1. 一種下式化合物

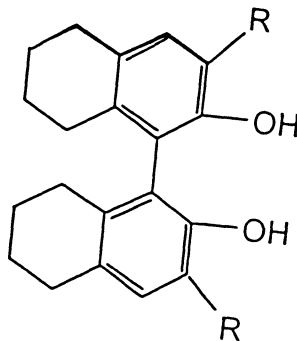


1

其中：

R 為 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_3 至 C_{20} 環烷基、或下式之苄基

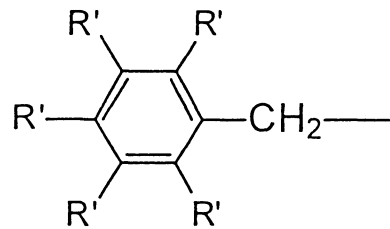
其中各 R' 獨立地為 H、至多 6 個碳原子之烷基或環烷基；
及/或下式化合物



2

六、申請專利範圍

其中R為甲基或第三丁基以外之C₁至C₂₀烷基、C₃至C₂₀環烷基、或下式之苄基



其中各R'獨立地為H、至多6個碳原子之烷基或環烷基。

2. 一種製造3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及/或3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法，其包含在酸觸媒存在下，以至少一種烯屬烴或環烯屬烴接觸5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中至少一種烯屬烴或環烯屬烴為單乙烯不飽和且含3至20個碳原子。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中至少一種烯屬烴或環烯屬烴選自由丙烯、丁烯、戊烯、己烯、環戊烯、與環己烯組成之群組。
5. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中酸觸媒選自由氯化鋁、三氟甲磺酸、甲苯磺酸、磷鎢酸、矽鎢酸、磷鉬酸、三氟甲磺酸鈷、三氟甲磺酸鋁、聚合全氟化磺酸、與聚合磺酸組成之群組。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中酸觸媒為氯化鋁、磷鎢酸、或磷鉬酸。
7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中酸觸媒為磷鎢酸。
8. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中接觸在至少一種溶

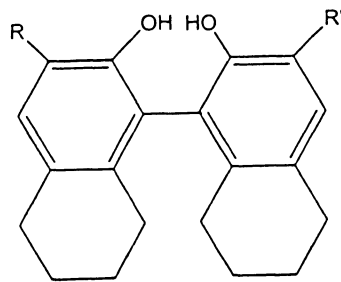
六、申請專利範圍

- 劑存在下完成，其選自由硝基甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷、氯苯、二氯苯、與硝基苯組成之群組。
9. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中接觸在20°C至220°C之間溫度完成。
 10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中溫度為90°C至180°C，及其中5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚接觸單-或1,2-二取代烯屬烴。
 11. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中溫度為40°C至90°C，及其中5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚接觸至少一種選自由1,1-二取代烯屬烴、三取代烯屬烴、四取代烯屬烴、或芳基取代烯屬烴之烯屬烴組成之群組。
 12. 一種製造3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及/或3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法，其包含以鹵化苄基或鹵化第三烷基接觸5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚，其中之鹵化物為溴化物或碘化物與在路易士酸觸媒存在下。
 13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中路易士酸觸媒選自由氯化鋁、氯化鋅、三氯化硼、 SnCl_4 、 SbCl_5 、與 ZrCl_4 所組成之群組。
 14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中路易士酸觸媒為氯化鋅。
 15. 一種製造3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚及/或3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚之方法，其包含在酸觸媒存在下(其選自由氯化鋁、甲苯磺酸、磷鎢酸、矽鎢酸、磷鉬酸、三氟甲磺酸，及選

六、申請專利範圍

自包括三氟甲磺酸銦、三氟甲磺酸釷與三氟甲磺酸鏷之
 稀土金屬三氟甲磺酸鹽所組成之群組)，以烷基磺酸酯、
 烷基三氟甲磺酸酯、烷基對甲苯磺酸酯、或烷基苯磺酸
 酯接觸5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。

16. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中烷基磺酸酯具有
 式A-SO₃-B，其中A為C₁至C₈烷基、C₁至C₈氟化烷基、
 C₆至C₁₀芳基、或C₆至C₁₀氟化芳基；及B為C₁至C₂₀烷
 基。
17. 一種製造3-烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚
 及/或3,3'-二烷基化-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘
 酚之方法，其包含在酸觸媒存在下(其選自由三氟甲磺
 酸、硫酸、HF、磷酸、與氯化鋁組成之群組)，以苺
 基、含3至20個碳原子之第二或第三醇接觸
 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氫-2,2'-聯萘酚。
18. 一種下式化合物



其中：

R為H；及

R'為乙基、C₃至C₆第二、第三、或環形烷基；

或上式化合物，其中

六、申請專利範圍

R與R'相同且選自由

乙基、C₃至C₆第二或環形烷基所組成之群組

19. 根據申請專利範圍第18項之化合物，其中R與R'相同且選自由乙基、異丙基、環戊烯基、與環己基所組成之群組。