

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 233**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/49** (2006.01)

**C07C 47/546** (2006.01)

**C07B 61/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2007 E 07742943 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2017252**

54 Título: **Preparación de 4-(4-ALQUILCICLOHEXIL)BENZALDEHÍDO**

30 Prioridad:

**09.05.2006 JP 2006130155**

**04.07.2006 JP 2006184728**

**04.07.2006 JP 2006184729**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.03.2013**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**  
**(100.0%)**  
**5-2, MARUNOUCHI 2-CHOME**  
**CHIYODA-KU, TOKYO 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**KITAMURA, MITSUHARU;**  
**NISHIUCHI, JUNYA y**  
**FUSHIMI, NORIO**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PALMERO, Fe**

**ES 2 399 233 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Preparación de 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un derivado de ciclohexilbenceno tal como un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído. Más particularmente, la presente invención se refiere a procedimientos para producir un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído, 4-(ciclohexil)benzaldehído y un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído que pueden usarse adecuadamente para productos químicos funcionales tales como aquéllos para aplicaciones de material electrónico incluyendo cristales líquidos y para aplicaciones farmacéuticas y agroquímicas.

15 **Antecedentes de la técnica**

Los derivados de ciclohexilbenceno se conocen como compuestos de cristal líquido (véase el documento no de patente 1). Por ejemplo, se da a conocer un procedimiento para producir ácido 4-(trans-4-heptilciclohexil)benzoico (véase el documento de patente 1) y se da a conocer acetato de 4'-(4-propilhexil)bifenil-4-ilo (véase el documento de patente 2). Además, se usan 4-(trans-4-pentilciclohexil)benzaldehído (véase el documento no de patente 2), 4-(trans-4-propilciclohexil)benzaldehído (véase el documento de patente 3), etc. Por otro lado, como iniciador de fotopolimerización, se da a conocer 1,2-bis(4-(4-propilciclohexil)fenil)etano-1,2-diona (véase el documento de patente 4). También se usan derivados de ciclohexilbenceno en aplicaciones farmacéuticas y se entiende que tienen la posibilidad de usarse como materiales funcionales en una variedad de campos (véase el documento de patente 5).

Por tanto, los derivados de ciclohexilbenceno se desarrollan principalmente para su uso como compuestos de cristal líquido y, adicionalmente, tienen la posibilidad de aplicarse y desarrollarse en diversos campos tales como los de los productos farmacéuticos y los materiales funcionales. En esta circunstancia, se intenta de manera positiva el desarrollo de compuestos novedosos. En tales tecnologías, se conoce un procedimiento para producir 4-(trans-4-pentilciclohexil)benzaldehído mediante oxidación de alcohol 4-(trans-4-pentilciclohexil)benílico con ácido crómico (véase el documento no de patente 2). Sin embargo, el procedimiento conocido no es preferible como método industrial, puesto que el alcohol 4-(trans-4-pentilciclohexil)benílico como material de partida no está fácilmente disponible y puesto que debe usarse ácido crómico, que es fuertemente tóxico. También se conoce un procedimiento para producir 4-(trans-4-propilciclohexil)benzaldehído reduciendo 4-(trans-4-propilciclohexil)benzonitrilo con  $\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$  (véase el documento de patente 3). Este procedimiento también es problemático como método industrial, puesto que 4-(trans-4-propilciclohexil)benzonitrilo como material de partida no está fácilmente disponible, puesto que debe usarse una gran cantidad del caro  $\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$  como agente reductor y puesto que se producen como subproductos desechos tales como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en una gran cantidad.

También puede producirse un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído a partir de un (4-alkilciclohexil)benceno tal como sigue. En primer lugar se hace reaccionar un (4-alkilciclohexil)benceno con bromo en presencia de un catalizador de hierro reducido para obtener un 4-(4-alkilciclohexil)bromobenceno. Luego, se añade gota a gota una disolución en éter del 4-(4-alkilciclohexil)bromobenceno refinado a una disolución en éter que contiene magnesio metálico. Se hace reaccionar la mezcla resultante con ortoformiato de etilo para obtener un dietilacetil de 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído, que se hidroliza finalmente con una disolución acuosa de ácido clorhídrico para obtener el 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído tal como se desea. Sin embargo, además del isómero trans deseado el producto de aldehído así obtenido tiende a contener el isómero cis en una cantidad correspondiente a la del material de partida. Puesto que los puntos de ebullición de estos isómeros son muy cercanos entre sí, es imposible separarlos y purificarlos mediante destilación. Puede considerarse que el isómero trans se aísla mediante un método de cristalización. Sin embargo, un método de este tipo no es eficaz e incurre en un alto coste. Por tanto, existe una demanda de un método eficaz para producir selectivamente el isómero trans controlando las condiciones de reacción.

En general, un derivado de ciclohexilbenceno se produce como mezcla de los isómeros cis y trans del mismo. Por tanto, es necesario adoptar un método para separar el isómero trans de la mezcla. Como método para separar el isómero trans de la mezcla isomérica, se usa generalmente un método de cristalización tal como se mencionó anteriormente. Sin embargo, un método de este tipo no es eficaz e incurre en un alto coste. También se investiga un método para producir eficazmente el isómero trans mediante isomerización del isómero cis para dar el isómero trans. Por ejemplo, el documento de patente 6 y el documento de patente 7 dan a conocer un método de obtención del isómero trans isomerizando el isómero cis para dar el isómero trans usando t-butóxido de potasio. Sin embargo, este método debe usar una gran cantidad de t-butóxido de potasio y, por tanto, tiene el problema de que un tratamiento de un licor de desecho de álcali que queda tras la reacción provoca una gran carga de trabajo. También se da a conocer un método en el que se isomeriza un isómero cis para dar un isómero trans en presencia de un ácido de Lewis, tal como cloruro de aluminio, y un compuesto de haluro de alquilo (véase el documento de patente 8). Sin embargo, este método plantea el problema del tratamiento de cloruro de aluminio tras la reacción y,

adicionalmente, debe usar un disolvente tal como cloruro de metileno que supone una alta carga medioambiental. Además, se da a conocer un método para isomerizar un isómero cis para dar un isómero trans usando un hetero-  
 poliácido (véase el documento de patente 9). Sin embargo, este método requiere un tiempo de reacción largo y no  
 proporciona necesariamente una alta eficacia de reacción. Además, se da a conocer un método para isomerizar un  
 isómero cis para dar un isómero trans usando ácido trifluorometanosulfónico (véase el documento de patente 10).  
 Sin embargo, este método no es económico puesto que debe usarse una gran cantidad de caro ácido  
 trifluorometanosulfónico y, adicionalmente, tiene el problema de que el cloruro de metileno que supone una alta  
 carga medioambiental debe usarse como disolvente de extracción. El documento US-A-4460794 da a conocer la  
 formulación de alquilbenceno con monóxido de carbono en presencia de HF-BF<sub>3</sub>.

Documento no de patente 1: Quarterly Chemical Review 22, "Chemistry of Liquid Crystals", Yasuyuki GOTO,  
 publicado por Academy Publication Center; 25 de abril de 1994, págs. 40-59

Documento no de patente 2: HELVETICA CHIMICA ACTA, vol. 68 (1985), págs. 1444-1452

Documento de patente 1: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número S56-077231

Documento de patente 2: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número S62-067049

Documento de patente 3: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número H03-141274

Documento de patente 4: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número H11-171816

Documento de patente 5: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número H06-293741

Documento de patente 6: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número H07-278548

Documento de patente 7: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número H09-278687

Documento de patente 8: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número H09-100286

Documento de patente 9: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número H07-41435

Documento de patente 10: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (KOKAI) número 2004-  
 256490

### Descripción de la invención

Problemas que van a solucionarse mediante la invención:

En vista de tal circunstancia, un primer objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para  
 producir un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído o 4-(ciclohexil)benzaldehído que pueda usarse adecuadamente para  
 productos químicos funcionales tales como aquéllos para aplicaciones de material electrónico incluyendo cristales  
 líquidos y para aplicaciones farmacéuticas y agroquímicas, y un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído novedoso. Un  
 segundo objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción industrial que pueda  
 sintetizar selectivamente un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído, y permitir que se obtengan fácilmente productos  
 de alta pureza.

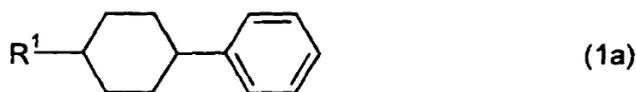
Medios para solucionar los problemas:

Como resultado de un estudio serio para solucionar los problemas anteriores, los presentes inventores han  
 encontrado que el primer objeto anterior de la presente invención puede lograrse formulando un (4-  
 alquilciclohexil)benceno o ciclohexilbenceno con monóxido de carbono en presencia conjunta de fluoruro de  
 hidrógeno (a continuación en el presente documento denominado ocasionalmente HF) y trifluoruro de boro (a  
 continuación en el presente documento denominado ocasionalmente BF<sub>3</sub>), y que el segundo objeto de la presente  
 invención puede lograrse formulando un (4-alkilciclohexil)benceno que tiene una razón cis/trans no superior a un  
 valor específico con monóxido de carbono en presencia conjunta de HF-BF<sub>3</sub>. Además, se ha encontrado que el  
 tercer objeto de la presente invención puede lograrse isomerizando una mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-  
 alquilciclohexil)benceno en presencia conjunta de HF-BF<sub>3</sub>. La presente invención se ha logrado basándose en los  
 hallazgos anteriores.

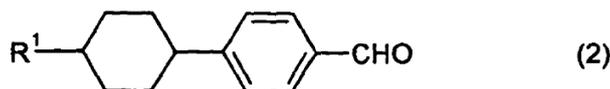
Es decir, la presente invención proporciona lo siguiente:

[1] Un procedimiento para producir un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído o 4-(ciclohexil)benzaldehído que tiene una  
 pureza del 98% o más, que comprende formular un derivado de benceno representado mediante la siguiente fórmula  
 (1a) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro para obtener un 4-(4-

alquilociclohexil)benzaldehído representado mediante la siguiente fórmula (2) o 4-(ciclohexil)benzaldehído,



5 en la que R¹ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno,



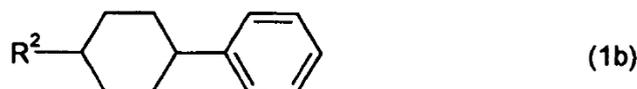
10 en la que R¹ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno,

en el que el fluoruro de hidrógeno se usa en una cantidad no inferior a 3 moles pero no superior a 20 moles por 1 mol del derivado de benceno representado mediante la fórmula (1a),

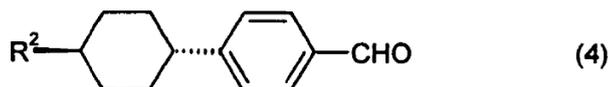
15 en el que el trifluoruro de boro se usa en una cantidad no inferior a 1,1 moles pero no superior a 5 moles por 1 mol del derivado de benceno representado mediante la fórmula (1a), y

en el que la formilación se lleva a cabo a una temperatura de desde -50°C hasta 30°C.

20 [2] Un procedimiento para producir un 4-(trans-4-alquilociclohexil)benzaldehído que tiene una pureza del 98% o más y una pureza de isómero trans del 99% o más, que comprende formular un (4-alquilociclohexil)benceno representado mediante la siguiente fórmula (1b) y que tiene una razón molar cis/trans de 0,3 o inferior con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro para obtener un 4-(trans-4-alquilociclohexil)benzaldehído representado mediante la siguiente fórmula (4),



25 en la que R² representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,



30 en la que R² representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

35 en el que el fluoruro de hidrógeno se usa en una cantidad no inferior a 3 moles pero no superior a 20 moles por 1 mol del (4-alquilociclohexil)benceno,

en el que el trifluoruro de boro se usa en una cantidad no inferior a 1,1 moles pero no superior a 5 moles por 1 mol del (4-alquilociclohexil)benceno, y

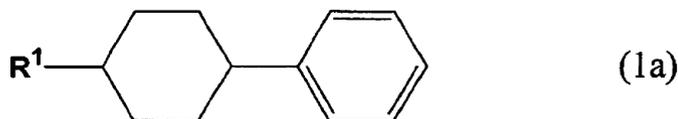
40 en el que la formilación se lleva a cabo a una temperatura de desde -50°C hasta 30°C.

Efecto de la invención:

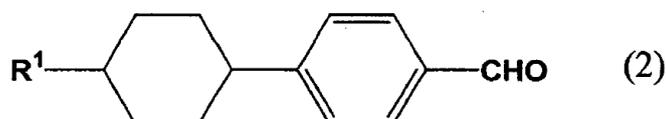
45 Según el procedimiento de la presente invención, puede producirse un 4-(4-alquilociclohexil)benzaldehído o 4-(ciclohexil)benzaldehído, que puede usarse adecuadamente para productos químicos funcionales tales como aquellos para aplicaciones de material electrónico incluyendo cristales líquidos y para aplicaciones farmacéuticas y agroquímicas, con una buena eficacia formilando un (4-alquilociclohexil)benceno o ciclohexilbenceno con monóxido de carbono en presencia conjunta de HF-BF₃. El 4-(4-n-butilociclohexil)benzaldehído obtenido mediante el procedimiento anterior es un compuesto novedoso y es un compuesto útil para aplicaciones de material electrónico tales como cristales líquidos y para aplicaciones farmacéuticas y agroquímicas. Además, según el procedimiento de la presente invención, un 4-(trans-4-alquilociclohexil)benzaldehído puede producirse selectiva y fácilmente haciendo reaccionar un (4-alquilociclohexil)benceno con monóxido de carbono en presencia conjunta de HF-BF₃.

**Realizaciones preferidas para llevar a cabo la invención**

El procedimiento para producir un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído según la presente invención se caracteriza porque un derivado de benceno representado mediante la siguiente fórmula (1a) se formula con monóxido de carbono en presencia de HF y BF<sub>3</sub> para obtener un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído representado mediante la siguiente fórmula (2).

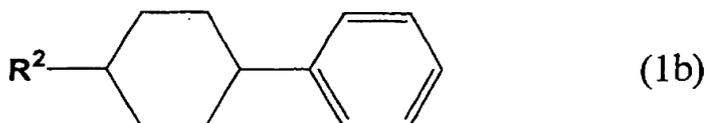


En la fórmula (1a), R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno.

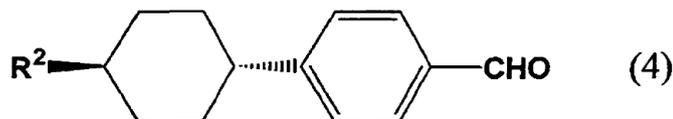


En la fórmula (2), R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno.

El procedimiento para producir un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído según la presente invención se caracteriza porque un (4-alkilciclohexil)benceno representado mediante la siguiente fórmula (1b) que tiene una razón molar cis/trans de 0,3 o inferior se formula con monóxido de carbono en presencia de HF y BF<sub>3</sub> para obtener un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído representado mediante la siguiente fórmula (4).



En la fórmula (1b), R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.



En la fórmula (4), R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que se representa mediante R<sup>1</sup> en la fórmula (1a) o mediante R<sup>2</sup> en la fórmula (1b), incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo y un grupo n-decilo. Entre estos grupos, se prefieren un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo y un grupo n-heptilo, y se prefieren más un grupo n-propilo, un grupo n-butilo y un grupo n-pentilo.

El derivado de benceno representado mediante la fórmula (1a) o (1b) puede producirse según un método descrito en el Journal of Organic Chemistry of the USSR, vol. 19, págs. 1479-1483, 1983. Concretamente, se hacen reaccionar materiales de partida que incluyen ciclohexeno, un cloruro de ácido graso y benceno en presencia conjunta de AlCl<sub>3</sub>, y el 4-alkanoil-1-fenilciclohexano obtenido se somete entonces a reducción de Wolf-Kishner. Alternativamente, el derivado de benceno puede producirse mediante un método dado a conocer en la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número H09-100286, en la que un reactivo de Grignard preparado a partir de bromobenceno y magnesio se hace reaccionar con una 4-alkilciclohexanona, seguido por deshidratación e hidrogenación.

Un (4-alkilciclohexil)benceno de fórmula (1b) tiene dos clases de isómeros, es decir, isómeros trans y cis. En la producción de 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (4), el (4-alkilciclohexil)benceno tiene preferiblemente una razón molar cis/trans de 0,3 o inferior, más preferiblemente de 0,1

o inferior. Se prefiere una razón molar cis/trans de 0,3 o inferior, puesto que la pureza del 4-(trans-4-alquilciclohexil)benzaldehído producido (a continuación en el presente documento denominada ocasionalmente "pureza de isómero trans") es del 99% o más mientras que la pureza del 4-(cis-4-alquilciclohexil)benzaldehído producido (a continuación en el presente documento denominada ocasionalmente "pureza de isómero cis") es del 1% o inferior. Cuando es necesario aumentar adicionalmente la pureza de isómero trans, la razón molar cis/trans es preferiblemente de 0,08 o inferior, más preferiblemente 0,05 o inferior por los mismos motivos descritos anteriormente. Tal como se usa en el presente documento, el término "pureza de isómero trans" pretende referirse a una proporción (%) del isómero trans basándose en una cantidad total de los isómeros trans y cis, mientras que el término "pureza de isómero cis" pretende referirse a una proporción (%) del isómero cis basándose en una cantidad total de los isómeros trans y cis. La razón cis/trans puede analizarse mediante cromatografía de gases. Como método para producir un (4-alquilciclohexil)benzeno que tiene una razón molar cis/trans de 0,3 o inferior, puede usarse, por ejemplo, un método en el que un 4-alcanoil-1-fenilciclohexano producido mediante el método anterior o un (4-alquilciclohexil)benzeno se cristaliza usando un disolvente adecuado.

En la presente invención, es particularmente importante que el derivado de benceno representado mediante la fórmula (1a) o (1b) se haga reaccionar con monóxido de carbono usando, como catalizador, HF y BF<sub>3</sub> con el fin de producir un 4-(4-alquilciclohexil)benzaldehído o 4-(ciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (2) o un 4-(trans-4-alquilciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (4). Cuando se adopta un procedimiento de producción de este tipo, es posible formular selectivamente la posición p en el anillo de benceno en relación con el grupo ciclohexilo y obtener el 4-(4-alquilciclohexil)benzaldehído o 4-(ciclohexil)benzaldehído deseado representado mediante la fórmula (2) o 4-(trans-4-alquilciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (4). Puesto que HF y BF<sub>3</sub> usados como catalizador son altamente volátiles, pueden recuperarse y reciclarse. Por tanto, no es necesario desechar el catalizador usado. Por consiguiente, el procedimiento es económicamente excelente y puede reducir la carga medioambiental.

Se prefiere que el HF usado en el procedimiento de la presente invención sea sustancialmente anhidro. La cantidad de HF usado en relación con el derivado de benceno de fórmula (1a) o (1b) está en el intervalo de 3 a 20 moles, por 1 mol del derivado de benceno de fórmula (1a) o (1b). Cuando la cantidad de HF usado es inferior al intervalo especificado anteriormente, la formilación no puede proceder eficazmente. Una cantidad demasiado grande de HF por encima del intervalo especificado anteriormente no es preferible desde el punto de vista de la eficacia de producción puesto que tiende a requerirse un reactor de gran tamaño, y tiende a aumentar una carga de trabajo de recuperación de HF. La cantidad de BF<sub>3</sub> usado en relación con el derivado de benceno de fórmula (1a) o (1b) es de 1,1 a 5 moles, por 1 mol del derivado de benceno de fórmula (1a) o (1b). Cuando la cantidad de BF<sub>3</sub> usado es inferior al intervalo especificado anteriormente, la tasa de formilación tiende a volverse extremadamente lenta y la selectividad para la posición p tiende a volverse escasa. Cuando la cantidad de BF<sub>3</sub> usado es superior al intervalo especificado anteriormente, la presión parcial de BF<sub>3</sub> tiende a aumentar, y la presión parcial de monóxido de carbono tiende a reducirse, dando como resultado un rendimiento escaso.

La formilación en la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de desde -50°C hasta 30°C, más preferiblemente desde -30°C hasta 20°C. A una temperatura de reacción superior al intervalo especificado anteriormente tienden a producirse reacciones secundarias significativas, tales como descomposición y polimerización, del derivado de benceno representado mediante la fórmula (1a) o (1b), 4-(4-alquilciclohexil)benzaldehído o 4-(ciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (2) o 4-(trans-4-alquilciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (4). Una temperatura de reacción inferior al intervalo especificado anteriormente no es preferible puesto que la tasa de formilación tiende a volverse lenta.

La presión de monóxido de carbono en la formilación es preferiblemente de 0,5 a 3 MPa, más preferiblemente de 0,7 a 3 MPa, desde el punto de vista del rendimiento. Una presión de más de 3 MPa no es económicamente ventajosa y es innecesaria.

La formilación de un derivado de benceno representado mediante la fórmula (1a) o (1b) con monóxido de carbono en presencia conjunta de HF y BF<sub>3</sub> puede llevarse a cabo con o sin un disolvente. El disolvente usado es preferiblemente inerte para la reacción y es, por ejemplo, un hidrocarburo alifático tal como n-hexano o n-heptano. Cuando se usa un disolvente, la cantidad del mismo es preferiblemente de 0,5 a 20 partes en masa por parte en masa del derivado de benceno representado mediante la fórmula (1a) o (1b).

El tipo de la reacción para llevar a cabo la formilación en la presente invención no está particularmente restringido siempre que permita la agitación para mezclar suficientemente una fase líquida y una fase gaseosa. Por tanto, puede usarse cualquiera de un método discontinuo, un método semicontinuo, un método continuo, etc. En el caso de un método discontinuo, por ejemplo, un derivado de benceno representado mediante la fórmula (1a) o (1b), HF anhidro y BF<sub>3</sub> se cargan en un autoclave equipado con un agitador electromagnético. El contenido se mantiene a una temperatura de líquido de aproximadamente -50°C a 30°C con agitación. Se aumenta la presión hasta aproximadamente de 0,5 a 3 MPa usando monóxido de carbono. Luego, se alimenta monóxido de carbono mientras se mantiene el autoclave a esa presión y a esa temperatura de líquido. La mezcla se mantiene como tal hasta que no se absorbe más monóxido de carbono. Se vertió el contenido del autoclave sobre hielo para obtener una fase oleosa. La formación de 4-(4-alquilciclohexil)benzaldehído o 4-(ciclohexil)benzaldehído representado mediante la

fórmula (2) o 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (4) puede confirmarse analizando la fase oleosa mediante cromatografía de gases. En el caso de un método semicontinuo, por ejemplo, se cargan HF anhidro y BF<sub>3</sub> en un autoclave equipado con un agitador electromagnético. El contenido se fija a una temperatura de líquido de aproximadamente -50°C a 30°C con agitación. El autoclave se controla de modo que la temperatura de líquido se mantiene constante. Se aumenta la presión hasta aproximadamente de 0,5 a 3 MPa usando monóxido de carbono. El autoclave se controla de modo que el monóxido de carbono puede alimentarse mientras se mantiene el autoclave a esa presión. Luego, un derivado de benceno de fórmula (1a) o (1b) disuelto en un disolvente se alimenta al autoclave. Tras la finalización de la alimentación del material de partida, el autoclave se mantiene como tal durante un periodo de tiempo predeterminado. Se vertió el contenido del autoclave sobre hielo para obtener una fase oleosa. La formación de 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído o 4-(ciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (2) o 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (4) puede confirmarse analizando la fase oleosa mediante cromatografía de gases. En el caso de un método continuo, por ejemplo, se cargan en primer lugar HF anhidro y BF<sub>3</sub> en un autoclave equipado con un agitador electromagnético. El contenido se fija a una temperatura de líquido de aproximadamente -50°C a 30°C con agitación. El autoclave se controla de modo que la temperatura de líquido se mantiene constante. Se aumenta la presión hasta aproximadamente de 0,5 a 3 MPa usando monóxido de carbono. El autoclave se controla de modo que el monóxido de carbono puede alimentarse mientras se mantiene el autoclave a esa presión. Luego, un derivado de benceno de fórmula (1a) o (1b) disuelto en un disolvente se alimenta al autoclave para realizar la reacción mediante un método semicontinuo. De manera sucesiva, se empiezan a alimentar HF anhidro y BF<sub>3</sub>, mientras se descarga de manera continua el líquido de reacción en agua helada. El tiempo de residencia del líquido de reacción en el autoclave es preferiblemente de 1 a 5 h. Cuando el tiempo de residencia es más corto que el intervalo especificado anteriormente, la reacción tiende a no avanzar suficientemente. Un tiempo de residencia demasiado largo por encima del intervalo especificado anteriormente da como resultado una eficacia escasa puesto que es necesario usar un aparato grande. La formación de 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído o 4-(ciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (2) o 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído representado mediante la fórmula (4) puede confirmarse analizando una fase oleosa obtenida mediante cromatografía de gases. El punto final de la reacción no se define específicamente, pero puede ser, por ejemplo, el punto en el tiempo en el que se detiene la absorción de monóxido de carbono.

El líquido de producto de reacción obtenido mediante la formulación es una disolución en HF de un complejo de 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído-HF-BF<sub>3</sub>, una disolución en HF de un complejo de 4-(ciclohexil)benzaldehído-HF-BF<sub>3</sub> o una disolución en HF de un complejo de 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído-HF-BF<sub>3</sub>. Cuando se calienta el complejo, se descompone el enlace entre HF-BF<sub>3</sub> y 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído, 4-(ciclohexil)benzaldehído o 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído. Por tanto, HF y BF<sub>3</sub> se separan mediante vaporización de la disolución y, por tanto, pueden recuperarse y reciclarse. En este caso, es necesario descomponer el complejo tan rápido como sea posible y evitar el deterioro térmico y la isomerización del producto. Con el fin de descomponer rápidamente el complejo, es deseable realizar la descomposición a reflujo de un disolvente inerte para HF-BF<sub>3</sub> (por ejemplo, un hidrocarburo saturado tal como heptano o un hidrocarburo aromático tal como benceno).

La presente invención proporciona además un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído que tiene una pureza de 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído del 98% o más y una pureza de isómero trans del 99% o más. Esta sustancia puede obtenerse fácilmente refinando mediante destilación un producto bruto obtenido mediante la descomposición térmica de una disolución en HF de un complejo de 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído-HF-BF<sub>3</sub>.

Puede sintetizarse un compuesto de polifenol cíclico usando, como materiales de partida, un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención y un compuesto de fenol sometiendo estos compuestos a condensación deshidratante en presencia de un catalizador ácido. El compuesto de polifenol cíclico puede usarse para una composición formadora de capa de imprimación útil en una etapa de recubrimiento protectora multicapa en un procedimiento de formación de micropatrones para la fabricación de dispositivos semiconductores o similares.

## Ejemplos

A continuación se describirá más detalladamente la presente invención mediante los siguientes ejemplos. Sin embargo, debe indicarse que los siguientes ejemplos son sólo ilustrativos y no pretenden limitar la invención a los mismos.

### Ejemplo de síntesis 1

#### Síntesis de (4-n-propilciclohexil)benceno (razón molar cis/trans: 1,36):

En un matraz de tres bocas de 2.000 ml (volumen interno) equipado con un condensador de reflujo, se mezclaron 600 ml de hexano y 160 g de AlCl<sub>3</sub> anhidro y se enfrió hasta -60°C, a lo que se le añadieron entonces 110 g de cloruro de propionilo y 82,2 g de ciclohexeno. Se elevó la temperatura de la mezcla hasta -40°C mientras se agitaba la mezcla durante 3,5 h. Se eliminó entonces el disolvente mediante decantación y se lavaron los residuos con hexano frío. Al 1-propionil-2-clorociclohexano así obtenido se le añadieron 500 ml de benceno y una cantidad adicional (60 g) de AlCl<sub>3</sub>. Se agitó entonces la mezcla a 45°C durante 3,5 h. Se enfrió el líquido de reacción hasta

temperatura ambiente y luego se vertió sobre hielo. Se separó una fase oleosa y se concentró obteniendo 130 g de (4-propionilciclohexil)benceno. Esto se mezcló con 1.200 ml de dietilenglicol, 225 g de hidróxido de potasio y 310 g de hidrato de hidrazina al 80% en masa. Tras someter a reflujo la mezcla resultante durante 1 h, se calentó el contenido del matraz hasta 220°C para eliminar por destilación las sustancias volátiles del mismo. Se sometió a reflujo adicionalmente la mezcla durante 1 h, se enfrió hasta temperatura ambiente y luego se vertió en agua. Se extrajo entonces una fase oleosa con hexano, se lavó con agua, ácido sulfúrico al 5% en masa y ácido sulfúrico al 80% en masa y luego se secó. Se purificó la fase oleosa obtenida mediante destilación obteniendo 85 g de (4-n-propilciclohexil)benceno. Como resultado de cromatografía de gases, se confirmó que la pureza de (4-n-propilciclohexil)benceno era del 98,0% y la razón molar cis/trans era 1,36.

Ejemplo de síntesis 2

Síntesis de (4-n-propilciclohexil)benceno (razón molar cis/trans: 0,05):

En 50 g de hexano se disolvieron 100 g de (4-n-propilciclohexil)benceno obtenido en el ejemplo de síntesis 1 a 50°C. Se enfrió la disolución resultante hasta -30°C. Se recogieron los cristales precipitados mediante filtración en una cantidad de 35 g. Se mezclaron los cristales con 300 ml de dietilenglicol, 60 g de hidróxido de potasio y 80 g de hidrato de hidrazina al 80% en masa. Tras someter a reflujo la mezcla resultante durante 1 h, se calentó el contenido del matraz hasta 220°C para eliminar por destilación las sustancias volátiles del mismo. Se sometió a reflujo adicionalmente la mezcla durante 1 h, se enfrió hasta temperatura ambiente y luego se vertió en agua. Se extrajo entonces una fase oleosa con hexano, se lavó con agua, ácido sulfúrico al 5% en masa y ácido sulfúrico al 80% en masa y luego se secó. Se purificó la fase oleosa obtenida mediante destilación obteniendo 26 g de (4-n-propilciclohexil)benceno. Como resultado de cromatografía de gases, se confirmó que la pureza de (4-n-propilciclohexil)benceno era del 98,0% y la razón molar cis/trans era 0,05.

Ejemplo de síntesis 3

Síntesis de (4-n-pentilciclohexil)benceno (razón molar cis/trans: 0,02):

En un matraz de tres bocas de 2.000 ml (volumen interno) equipado con un condensador de reflujo, se cargaron 700 ml de tetrahidrofurano (THF) anhidro y 27 g de virutas de magnesio, a lo que se le añadieron gota a gota 160 g de bromobenceno a una velocidad para garantizar un reflujo leve continuo. Tras finalizar el goteo, se agitó adicionalmente la mezcla durante 1 h. A esta mezcla, se le añadió una disolución de 170 g de 4-n-pentilciclohexanona (disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en 100 ml de THF a 50°C. Se sometió a reflujo entonces la mezcla durante 2 h. Se enfrió el líquido de producto de reacción obtenido hasta temperatura ambiente, se vertió en una disolución acuosa de cloruro de amonio y luego se extrajo con benceno. A la disolución de benceno se le añadió 1 g de ácido p-toluenosulfónico y se sometió a reflujo mientras se eliminaba el agua generada. Cuando ya no se destilaba agua, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se lavó con una disolución de hidrogenocarbonato de sodio y luego con salmuera, se secó y luego se concentró. Se purificó el residuo mediante cromatografía en columna de gel de sílice obteniendo (4-n-pentilciclohexil)benceno. Se disolvió el producto así obtenido en 1.000 ml de acetato de etilo y se sometió a hidrogenación a 0,5 MPa usando 2 g de Pd/C al 5% en masa como catalizador. Cuando se consumió una cantidad teórica de hidrógeno, se separó el catalizador mediante filtración. Se concentró el filtrado resultante obteniendo 220 g de (4-n-pentilciclohexil)benceno. Como resultado de análisis cromatográfico de gases, se confirmó que la pureza de (4-n-pentilciclohexil)benceno era del 97,8% y la razón molar cis/trans era 0,67. En 100 g de hexano se disolvieron 220 g de (4-n-pentilciclohexil)benceno. Se enfrió la disolución resultante hasta -30°C. Se recogieron los cristales precipitados mediante filtración en una cantidad de 100 g. Como resultado de analizar los cristales obtenidos mediante cromatografía de gases, se confirmó que la pureza de (4-n-pentilciclohexil)benceno era del 98,0% y la razón molar cis/trans era 0,02.

Ejemplo de síntesis 4

Síntesis de (trans-4-n-pentilciclohexil)benceno:

En 50 g de hexano se disolvieron 100 g del (4-n-pentilciclohexil)benceno obtenido en el ejemplo de síntesis 3. Se enfrió la disolución resultante hasta -30°C. Se recogieron los cristales precipitados mediante filtración en una cantidad de 85 g. Como resultado de analizar los cristales obtenidos mediante cromatografía de gases, se confirmó que el producto era (trans-4-n-pentilciclohexil)benceno de alta pureza que tenía un contenido en isómero cis del 0,8% (razón molar cis/trans: 0,008).

Ejemplo de síntesis 5

Síntesis de (4-n-pentilciclohexil)benceno (razón molar cis/trans: 0,67):

En un matraz de tres bocas de 2.000 ml (volumen interno) equipado con un condensador de reflujo, se cargaron 700 ml de THF anhidro y 27 g de virutas de magnesio, a lo que se le añadieron gota a gota 160 g de bromobenceno a una velocidad para garantizar un reflujo leve continuo. Tras finalizar el goteo, se agitó adicionalmente la mezcla

durante 1 h. A la mezcla, se le añadió una disolución de 170 g de 4-n-pentilciclohexanona (disponible de Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en 100 ml de THF a 50°C. Se sometió a reflujo entonces la mezcla durante 2 h. Se enfrió el líquido de producto de reacción obtenido hasta temperatura ambiente, se vertió en una disolución acuosa de cloruro de amonio y luego se extrajo con benceno. A la disolución de benceno se le añadió 1 g de ácido p-toluenosulfónico y se sometió a reflujo mientras se eliminaba el agua generada. Cuando ya no se destilaba agua, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se lavó con una disolución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio y luego con una disolución acuosa de cloruro de sodio, se secó y luego se concentró. Se purificó el residuo mediante cromatografía en columna de gel de sílice obteniendo (4-n-pentilciclohexenil)benceno. Se disolvió el producto así obtenido en 1.000 ml de acetato de etilo y se sometió a hidrogenación a 0,5 MPa usando 2 g de Pd/C al 5% en masa como catalizador. Cuando se consumió una cantidad teórica de hidrógeno, se separó el catalizador mediante filtración. Se concentró el filtrado resultante obteniendo 220 g de (4-n-pentilciclohexil)benceno. Como resultado de análisis cromatográfico de gases, se confirmó que la pureza de (4-n-pentilciclohexil)benceno era del 99,2% y la razón molar cis/trans era 0,67.

#### 15 Ejemplo 1

En un autoclave de 500 ml (volumen interno) (hecho de SUS316L) que estaba equipado con un agitador electromagnético y cuya temperatura era controlable, se cargaron 74,3 g (3,71 moles) de HF anhidro y 50,5 g (0,744 moles) de BF<sub>3</sub>. Mientras se agitaba el contenido y se mantenía a una temperatura de líquido de -30°C, se aumentó la presión hasta 2 MPa usando monóxido de carbono. Luego, mientras se mantenía la presión a 2 MPa y la temperatura a -30°C, se alimentó al autoclave un material de partida compuesto por una mezcla de 50,0 g (0,248 moles) de (trans-4-n-propilciclohexil)benceno (disponible de Kanto Chemical Co., Inc.; pureza: 98% o superior) y 50,0 g de n-heptano y se mantuvo como tal durante 1 h. Se vertió entonces el contenido del autoclave sobre hielo, se diluyó con benceno y se sometió a un tratamiento de neutralización obteniendo una fase oleosa. Se analizó la fase oleosa mediante cromatografía de gases para determinar los resultados. Se confirmó que la conversión de (trans-4-n-propilciclohexil)benceno era del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído era del 95,2%. Se aisló el producto final mediante destilación simple y se analizó mediante CG-EM. Como resultado, se confirmó que el producto final tenía un peso molecular de 230 para 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído tal como se deseaba. Los desplazamientos químicos ( $\delta$  ppm, patrón de TMS) en <sup>1</sup>H-RMN en cloroformo deuterado fueron: 0,9 (t, 3H), 1,0-1,6 (m, 9H), 1,9 (m, 4H), 2,55 (m, 1H), 7,36 (d, 2H), 7,8 (d, 2H) y 10 (s, 1H). La pureza de 4-(4-n-propilciclohexil)benzaldehído era del 98,3% y la pureza de isómero trans era del 99,0%.

#### Ejemplo 2

Se llevaron a cabo una reacción de formilación y un tratamiento del líquido de reacción de la misma manera que los del ejemplo 1 excepto que se cargó una mezcla de 53,6 g (0,248 moles) de (trans-4-n-butilciclohexil)benceno (disponible de Kanto Chemical Co., Inc.; pureza: 98% o superior) y 53,6 g de n-heptano como material de partida. Se analizó la fase oleosa obtenida mediante cromatografía de gases para determinar los resultados. Se confirmó que la conversión de (trans-4-n-butilciclohexil)benceno era del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-butilciclohexil)benzaldehído era del 94,5%. Se aisló el producto final mediante destilación simple y se analizó mediante CG-EM. Como resultado, se confirmó que el producto final tenía un peso molecular de 244 para 4-(trans-4-n-butilciclohexil)benzaldehído tal como se deseaba. Los desplazamientos químicos ( $\delta$  ppm, patrón de TMS) en <sup>1</sup>H-RMN en cloroformo deuterado fueron: 0,91 (t, 3H), 1,03 (q, 2H), 1,2-1,3 (m, 7H), 1,47 (q, 2H), 1,89 (d, 4H), 2,55 (t, 1H), 7,36 (d, 2H), 7,80 (d, 2H) y 9,96 (s, 1H). La pureza de 4-(trans-4-n-butilciclohexil)benzaldehído era del 98,5% y la pureza de isómero trans era del 99,2%.

#### Ejemplo 3

Se llevaron a cabo una reacción de formilación y un tratamiento del líquido de reacción de la misma manera que los del ejemplo 1 excepto que se cargó una mezcla de 57,0 g (0,248 moles) de (trans-4-n-pentilciclohexil)benceno obtenido en el ejemplo de síntesis 4 y 57,0 g de n-heptano como material de partida. Se analizó la fase oleosa obtenida mediante cromatografía de gases para determinar los resultados. Se confirmó que la conversión de (trans-4-n-pentilciclohexil)benceno era del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-pentilciclohexil)benzaldehído era del 96,2%. La pureza de isómero trans era del 99,999% y la pureza de isómero cis era de 10 ppm.

#### Ejemplo 4

En un autoclave de 500 ml (volumen interno) (hecho de SUS316L) que estaba equipado con un agitador electromagnético y cuya temperatura era controlable, se cargaron 74,3 g (3,71 moles) de HF anhidro y 50,5 g (0,744 moles) de BF<sub>3</sub>. Mientras se agitaba el contenido del autoclave y se mantenía a una temperatura de líquido de -30°C, se aumentó la presión hasta 2 MPa usando monóxido de carbono. Luego, mientras se mantenía la presión a 2 MPa y la temperatura a -30°C, se alimentó al autoclave un material de partida compuesto por una mezcla de 50,0 g (0,248 moles; razón molar cis/trans: 0,05) de (4-n-propilciclohexil)benceno obtenido en el ejemplo de síntesis 2 y 50,0 g de n-heptano y se mantuvo como tal durante 1 h. Se vertió entonces el contenido del autoclave sobre hielo, se diluyó con benceno y se sometió a un tratamiento de neutralización para obtener una fase oleosa. Se analizó la fase oleosa mediante cromatografía de gases para determinar los resultados. Se confirmó que la conversión de (4-n-

propilciclohexil)benceno era del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído era del 95,2%. La pureza de isómero trans era del 99,997% y la pureza de isómero cis era de 26 ppm.

#### Ejemplo 5

##### Formilación:

Se usó un autoclave de 10 l (volumen interno) (hecho de acero inoxidable) que estaba equipado con un agitador de accionamiento magnético, tres boquillas de entrada superiores, una boquilla de salida de fondo y una camisa para controlar la temperatura interna. Se reemplazó la atmósfera del autoclave por monóxido de carbono. Luego, se cargó el autoclave con 1,793 g (89,6 moles) de HF y 1,215 g (17,9 moles) de BF<sub>3</sub>. Mientras se agitaba el contenido y se mantenía a una temperatura de líquido de -30°C, se aumentó la presión hasta 2 MPa usando monóxido de carbono. Luego, mientras se mantenía la presión a 2 MPa y la temperatura a -30°C, se alimentó al autoclave un material de partida compuesto por una mezcla de 1,209 g (6,0 moles; razón molar cis/trans: 0,05) de (4-n-propilciclohexil)benceno obtenido en el ejemplo de síntesis 2 y 1,209 g de n-heptano desde una parte superior del mismo a lo largo de aproximadamente 90 min. para realizar la formilación. Se continuó entonces con la agitación durante aproximadamente 20 min. hasta que no se absorbió más monóxido de carbono. En este caso, la cantidad de monóxido de carbono absorbida fue de 5,9 moles.

Se tomó una muestra de una parte del líquido de reacción obtenido en agua helada, se diluyó con benceno y luego se sometió a un tratamiento de neutralización obteniendo una fase oleosa. Se analizó la fase oleosa mediante cromatografía de gases para determinar los resultados. Se confirmó que la conversión de (4-n-propilciclohexil)benceno era del 96,8% y la selectividad para 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído era del 90,0%.

##### Descomposición térmica de complejo:

Se usó una torre de destilación que tenía un diámetro interno de 76 cm y una longitud de 176 cm y llena con anillos Rachig hechos de TEFLON (marca comercial registrada) para descomponer un complejo de HF/BF<sub>3</sub>/4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído. Se alimentó una disolución del complejo a una parte intermedia de la torre de destilación a una tasa de 410 g/h, mientras que se alimentaba benceno como adyuvante de descomposición a una parte inferior de la torre de destilación a una tasa de 500 g/h. La presión interna de la torre era de 0,4 MPa, la temperatura de fondo de la torre era de 140°C y se retiró el líquido de fondo de la torre a una tasa de 544 g/h. Desde una parte superior de la torre se retiraron HF y BF<sub>3</sub> usados como catalizador, mientras se descargaba 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído del fondo de la torre junto con una gran cantidad de benceno. Se confirmó que un contenido en flúor inorgánico en relación con 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído en el fondo de la torre era de 221 ppm y la eficacia de descomposición del complejo era del 99,9%. La pureza del 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído era del 90,5%.

##### Purificación mediante destilación:

Se neutralizó el líquido de fondo de la torre obtenido del complejo con una disolución acuosa de NaOH al 2% en masa, se lavó con agua y luego se destiló usando una torre de rectificación que tenía 20 placas teóricas obteniendo, como fracción principal, 1.218,7 g de 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído que tenía una pureza del 98,7%. La pureza de isómero trans era del 99,993% y la pureza de isómero cis era de 73 ppm.

#### Ejemplo 6

Se llevaron a cabo una reacción de formilación y un tratamiento del líquido de reacción de la misma manera que los del ejemplo 1 excepto que se cargó una mezcla de 57,0 g (0,248 moles, razón molar cis/trans: 0,02) de (4-n-pentilciclohexil)benceno obtenido en el ejemplo de síntesis 3 y 57,0 g de n-heptano como material de partida. Se analizó la fase oleosa obtenida mediante cromatografía de gases para determinar los resultados. Se confirmó que la conversión de (4-n-pentilciclohexil)benceno era del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-pentilciclohexil)benzaldehído era del 96,2%. La pureza de isómero trans era del 99,997% y la pureza de isómero cis era de 25 ppm.

#### Ejemplo 7

Se llevaron a cabo una reacción de formilación y un tratamiento del líquido de reacción de la misma manera que los del ejemplo 1 excepto que se cargó una mezcla de 50,0 g (0,248 moles, razón molar cis/trans: 0,10) de (4-n-propilciclohexil)benceno y 50,0 g de n-heptano como material de partida. Se analizó la fase oleosa obtenida mediante cromatografía de gases para determinar los resultados. Se encontró que la conversión de (4-n-propilciclohexil)benceno era del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído era del 89,7%. La pureza de isómero trans era del 99,98% y la pureza de isómero cis era de 197 ppm.

## Ejemplo 8

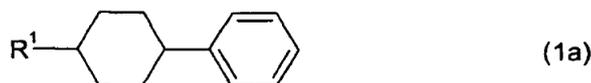
5 En un autoclave de 500 ml (volumen interno) (hecho de SUS316L) que estaba equipado con un agitador electromagnético y cuya temperatura era controlable, se cargaron 74,3 g (3,71 moles) de HF anhidro y 5,05 g (0,074 moles) de  $\text{BF}_3$ . Mientras se agitaba el contenido del autoclave y se mantenía a una temperatura de líquido de  $-30^\circ\text{C}$ , se alimentó al autoclave un material de partida compuesto por una mezcla de 50,0 g (0,248 moles; razón molar cis/trans: 1,36) de (4-n-propilciclohexil)benzeno obtenido en el ejemplo de síntesis 1 y 50,0 g de n-heptano y se mantuvo como tal durante 0,5 h. Se vertió entonces el contenido del autoclave sobre hielo y se sometió a un tratamiento de neutralización obteniendo una fase oleosa. Como resultado de analizar la fase oleosa mediante cromatografía de gases, se confirmó que la pureza de (trans-4-n-propilciclohexil)benzeno era del 91,0% y la razón molar cis/trans era 0,05.

**Aplicabilidad industrial**

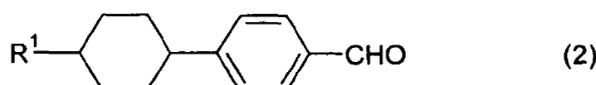
15 Según la presente invención, es posible producir eficazmente un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído, 4-(ciclohexil)benzaldehído y un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído útiles para aplicaciones de material electrónico incluyendo cristales líquidos y para aplicaciones farmacéuticas y agroquímicas.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído o 4-(ciclohexil)benzaldehído que tiene una pureza del 98% o más, que comprende formular un derivado de benceno representado mediante la siguiente fórmula (1a) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro para obtener un 4-(4-alkilciclohexil)benzaldehído representado mediante la siguiente fórmula (2) o 4-(ciclohexil)benzaldehído,



en la que R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno,



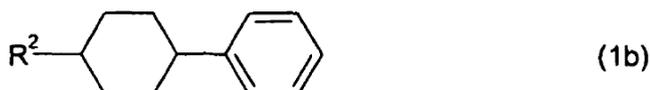
en la que R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno,

en el que el fluoruro de hidrógeno se usa en una cantidad no inferior a 3 moles pero no superior a 20 moles por 1 mol del derivado de benceno representado mediante la fórmula (1a),

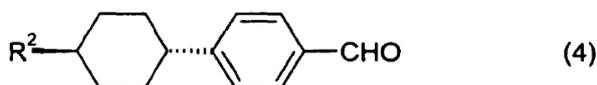
en el que el trifluoruro de boro se usa en una cantidad no inferior a 1,1 moles pero no superior a 5 moles por 1 mol del derivado de benceno representado mediante la fórmula (1a), y

en el que la formilación se lleva a cabo a una temperatura de desde -50°C hasta 30°C.

2. Procedimiento para producir un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído que tiene una pureza del 98% o más y una pureza de isómero trans del 99% o más, que comprende formular un (4-alkilciclohexil)benceno representado mediante la siguiente fórmula (1b) y que tiene una razón molar cis/trans de 0,3 o inferior con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro para obtener un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído representado mediante la siguiente fórmula (4),



en la que R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,



en la que R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

en el que el fluoruro de hidrógeno se usa en una cantidad no inferior a 3 moles pero no superior a 20 moles por 1 mol del (4-alkilciclohexil)benceno,

en el que el trifluoruro de boro se usa en una cantidad no inferior a 1,1 moles pero no superior a 5 moles por 1 mol del (4-alkilciclohexil)benceno, y

en el que la formilación se lleva a cabo a una temperatura de desde -50°C hasta 30°C.