

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 616**

51 Int. Cl.:

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 13/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2007 E 12154236 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2457888**

54 Título: **Procedimiento para la isomerización de alquilciclohexilbenceno**

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:

19.02.2014

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 2 443 616 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

Procedimiento para la isomerización de alquilciclohexilbenceno

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un derivado de ciclohexilbenceno tal como un 4-(4-alquilciclohexil)benzaldehído y a un procedimiento para producir el mismo. Más particularmente, la presente invención se refiere a procedimientos para producir un 4-(trans-4-alquilciclohexil)benzaldehído y un (trans-4-alquilciclohexil)benceno que pueden usarse adecuadamente para productos químicos funcionales tales como aquéllos para aplicaciones de materiales electrónicos incluido cristales líquidos y para aplicaciones farmacéuticas y agroquímicas.

Antecedentes de la técnica

15 Se conocen derivados de ciclohexilbenceno como compuestos de cristal líquido (se hace referencia al documento no de patente 1). Por ejemplo, se da a conocer un procedimiento para producir ácido 4-(trans-4-heptilciclohexil)benzoico (se hace referencia al documento de patente 1) y se da a conocer 4'-(4-propilhexil)bifenil-4-il-acetato (se hace referencia al documento de patente 2). Además, se usan 4-(trans-4-pentilciclohexil)benzaldehído (se hace referencia al documento no de patente 2), 4-(trans-4-propilciclohexil)benzaldehído (se hace referencia el documento de patente 3), etc. Por otro lado, como iniciador de la fotopolimerización, se da a conocer 1,2-bis(4-(4-propilciclohexil)fenil)etano-1,2-diona (se hace referencia al 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 (se hace referencia al documento de patente 5).

25 Por tanto, se desarrollan derivados de ciclohexilbenceno 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 productos farmacéuticos y 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)benzilico con ácido crómico (se hace referencia al documento no de patente 2). Sin embargo, el procedimiento conocido no es preferible como un método industrial, porque el alcohol 4-(trans-4-pentilciclohexil)benzilico como material de partida no está fácilmente disponible y porque 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 $\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ (se hace referencia al documento de patente 3). Este procedimiento también es problemático como método industrial, porque 4-(trans-4-propilciclohexil)benzonitrilo como material de partida no está fácilmente disponible, porque debe usarse una gran cantidad del $\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ caro como agente reductor y porque se producen residuos tales como subproductos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en una gran cantidad.

40 También puede producirse un 4-(4-alquilciclohexil)benzaldehído a partir de un (4-alquilciclohexil)benceno tal como sigue. En primer lugar, se hace reaccionar (4-alquilciclohexil)benceno con bromo en presencia de un catalizador de hierro reducido para obtener un 4-(4-alquilciclohexil)bromobenceno. Luego, se añade gota a gota una disolución en éter del 4-(4-alquilciclohexil)bromobenceno refinado a una disolución en éter que contiene magnesio metálico. La mezcla resultante se hace reaccionar con ortoformiato de etilo para obtener un 4-(4-alquilciclohexil)benzaldehído-dietilacetato, que finalmente se hidroliza con una disolución acuosa de ácido clorhídrico para obtener el 4-(4-alquilciclohexil)benzaldehído tal como se esperaba. 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 de en el material de partida. Debido a que los puntos de ebullición de estos isómeros están 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 ese tipo no es eficaz y acarrea un alto coste. Por tanto, hay una demanda de un método eficaz para producir selectivamente el isómero trans controlando las condiciones de reacción.

55 En general, se produce un derivado de ciclohexilbenceno como una 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 ese tipo no es eficaz y acarrea un alto coste. También se investiga un método para producir eficazmente el isómero trans mediante isomerización del isómero cis en 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 mediante isomerización del isómero cis en 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 el tratamiento de las aguas madre residuales que quedan tras la reacción provoca una gran carga de trabajo. También se da a conocer un método en el que se isomeriza un isómero cis en un isómero trans en presencia de un ácido de Lewis, tal como cloruro de aluminio, y un compuesto de haluro de alquilo (se hace referencia al documento de patente 8).

60 Sin embargo, este método plantea el problema del tratamiento del cloruro de aluminio tras la reacción y, adicionalmente, debe usar un disolvente tal como cloruro de metileno que tiene una alta carga medioambiental.

Además, se da a conocer un método para la isomerización de un isómero cis en un isómero trans usando un heteropoliácido (se hace referencia al documento de patente 9). Sin embargo, este método requiere un tiempo de reacción largo y no proporciona necesariamente una alta eficiencia de reacción. Además, se da a conocer un método para la isomerización de un isómero cis en un isómero trans usando ácido trifluorometanosulfónico (se hace referencia al documento de patente 10). Sin embargo, este método no es económico debido a que debe usarse una gran cantidad de ácido trifluorometanosulfónico caro y, adicionalmente, tiene el problema de que debe usarse cloruro de metileno que tiene una alta carga medioambiental como disolvente de extracción.

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 n.º S56-077231

Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º S62-067049

Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H03-141274

Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H11-171816

Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H06-293741

Documento de patente 6: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H07-278548

Documento de patente 7: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H09-278687

Documento de patente 8: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H09-100286

Documento de patente 9: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H07-41435

Documento de patente 10: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (KOKAI) n.º 2004-256490

Descripción de la invención

Problemas que van a resolverse mediante la invención:

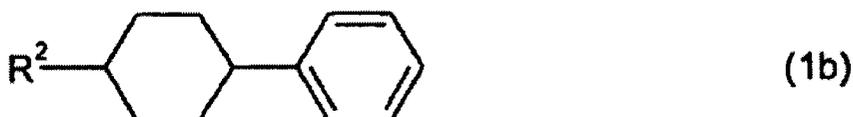
En vista de tal circunstancia, un primer objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción industrial que pueda sintetizar selectivamente un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído, y que permita que se obtengan fácilmente productos de alta pureza. Un segundo objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción industrial que pueda sintetizar selectivamente un (trans-4-alkilciclohexil)bencono, que puede usarse adecuadamente para productos químicos funcionales tales como aquéllos para aplicaciones de materiales electrónicos incluido cristales líquidos y para aplicaciones farmacéuticas y agroquímicas, y que permita que se obtengan fácilmente productos de alta pureza.

Medios para solucionar los problemas:

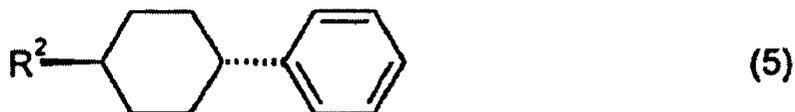
Como resultado de un estudio concienzudo para solucionar los problemas anteriores, los presentes inventores han encontrado que la presente invención puede lograrse mediante la isomerización de una mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alkilciclohexil)bencono en presencia conjunta de HF-BF₃. La presente invención se ha logrado basándose en los hallazgos anteriores.

Es decir, la presente invención proporciona lo siguiente:

[1] Un procedimiento para producir un (trans-4-alkilciclohexil)bencono representado por la siguiente fórmula (5), que comprende isomerizar una mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alkilciclohexil)bencono representado por la siguiente fórmula (1b), en el que la mezcla de los isómeros cis y trans tiene una razón de isómeros, en cuanto a razón molar cis/trans de 0,3 o más, en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro,



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



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

5 [2] El procedimiento para producir un (trans-4-alquilciclohexil)benzeno según el aspecto anterior [1], en el que se usa el fluoruro de hidrógeno en una cantidad de no menos de 2 moles pero no más de 30 moles por 1 mol del (4-alquilciclohexil)benzeno.

10 [3] El procedimiento para producir un (trans-4-alquilciclohexil)benzeno según el aspecto anterior [1], en el que se usa el trifluoruro de boro en una cantidad de no menos de 0,1 moles pero no más de 2 moles por 1 mol del (4-alquilciclohexil)benzeno.

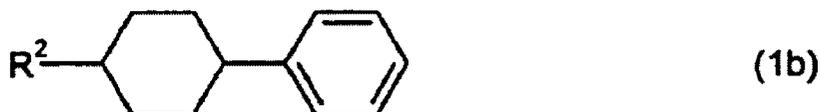
[4] El procedimiento para producir un (trans-4-alquilciclohexil)benzeno según el aspecto anterior [1], en el que se lleva a cabo la isomerización a una temperatura de desde -50°C hasta 30°C.

15 [5] El procedimiento para producir un (trans-4-alquilciclohexil)benzeno según el aspecto anterior [1], en el que el (trans-4-alquilciclohexil)benzeno representado por la siguiente fórmula (5) tiene una razón de isómeros, en cuanto a razón molar cis/trans, de menos de 0,1,

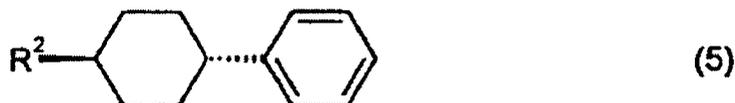


20 en la que R² representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

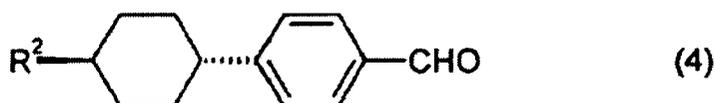
25 [6] Un procedimiento para producir un 4-(trans-4-alquilciclohexil)benzaldehído, que comprende isomerizar una mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alquilciclohexil)benzeno representado por la siguiente fórmula (1 b) y que tiene una razón cis/trans de 0,3 o más, en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro para obtener un (trans-4-alquilciclohexil)benzeno representado por la siguiente fórmula (5) y entonces, a continuación, formular el (trans-4-alquilciclohexil)benzeno con monóxido de carbono para obtener un 4-(trans-4-alquilciclohexil)benzaldehído representado por la siguiente fórmula (4),



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



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



35 en la que R² representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Efecto de la invención:

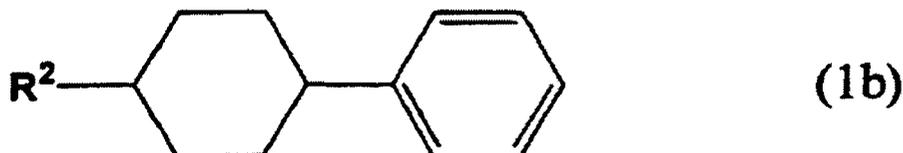
40 Según el procedimiento de la presente invención, puede producirse fácilmente de manera selectiva un (trans-4-alquilciclohexil)benzeno de alta pureza mediante la isomerización de una mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alquilciclohexil)benzeno en presencia conjunta de HF-BF₃. Este compuesto es un compuesto habitual, por ejemplo, para aplicaciones de materiales electrónicos tales como cristales líquidos y para aplicaciones farmacéuticas

y agroquímicas.

Además, se prepara 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído mediante la producción del (trans-4-alkilciclohexil)benzoceno de alta pureza y la formilación a continuación de este producto de alta pureza con monóxido de carbono.

Realizaciones preferidas para llevar a cabo la invención

Un procedimiento para producir un (trans-4-alkilciclohexil)benzoceno según la presente invención comprende isomerizar una mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alkilciclohexil)benzoceno representado por la siguiente fórmula (1b)



en presencia de HF y BF₃ para obtener un (trans-4-alkilciclohexil)benzoceno representado por la siguiente fórmula (5).



En la fórmula (1b), R² 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 por R² 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.

En la presente invención, es particularmente importante que el isómero cis contenido en un (trans-4-alkilciclohexil)benzoceno representado por la fórmula (1b) se isomerice en el isómero trans usando, como catalizador, HF y BF₃ con el fin de producir un (trans-4-alkilciclohexil)benzoceno representado por la fórmula (5). Cuando se adopta un procedimiento de producción de ese tipo, es posible obtener el (trans-4-alkilciclohexil)benzoceno esperado representado por la fórmula (5). Puesto que el HF y BF₃ 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 muy excelente y puede reducir la carga medioambiental.

La mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alkilciclohexil)benzoceno usado en la presente invención puede prepararse mediante un método descrito en Journal of Organic Chemistry of the USSR, vol. 19, págs. 1479-1483, 1983, un método dado a conocer en la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H09-100286 o un método dado a conocer en la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H07-278548. La razón molar cis/trans del (4-alkilciclohexil)benzoceno es de 0,3 o más.

Se prefiere que el HF usado en el procedimiento de la presente invención sea sustancialmente anhidro. La cantidad de HF usada con respecto a la mezcla de los isómeros cis y trans del (4-alkilciclohexil)benzoceno de fórmula (1b) está preferiblemente en el intervalo de 2 a 30 moles, más preferiblemente de 2 a 20 moles, por 1 mol de la mezcla de los isómeros cis y trans del (4-alkilciclohexil)benzoceno de fórmula (1b). Cuando la cantidad de HF usada es inferior al intervalo especificado anteriormente, la isomerización tiende a no realizarse eficazmente. Una cantidad de HF demasiado grande en exceso del intervalo especificado anteriormente no es preferible desde el punto de vista de la eficacia de producción debido a que tiende a requerirse un reactor de tamaño grande, y tiende a aumentar la carga de trabajo de recuperación de HF. La cantidad de BF₃ usada con respecto a la mezcla de los isómeros cis y trans del (4-alkilciclohexil)benzoceno de fórmula (1b) está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2 moles, más preferiblemente de 0,1 a 1 mol, por 1 mol de la mezcla de los isómeros cis y trans del (4-alkilciclohexil)benzoceno de fórmula (1b). Cuando la cantidad de BF₃ usada es inferior al intervalo especificado anteriormente, la velocidad de isomerización tiende a volverse extremadamente lenta. No es necesario usar BF₃ en exceso del intervalo especificado anteriormente.

La reacción de isomerización en la presente invención se lleva a cabo preferiblemente 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, tales como descomposición, de la mezcla de los isómeros cis y trans del (4-alkilciclohexil)benzoceno de fórmula (1b), o (trans-4-alkilciclohexil)benzoceno

representado por la fórmula (5). Una temperatura de reacción inferior al intervalo especificado anteriormente no es preferible debido a que a la velocidad de isomerización tiende a volverse lenta.

5 La isomerización de una mezcla de los isómeros cis y trans del (4-alkilciclohexil)benzeno de fórmula (1b) en presencia conjunta de HF y BF₃ puede llevarse a cabo con o sin un disolvente. El disolvente usado es preferiblemente inerte para la reacción y, por ejemplo, es 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 de la mezcla de los isómeros cis y trans del (4-alkilciclohexil)benzeno de fórmula (1b).

10 Un tipo de la reacción para llevar a cabo la isomerización en el procedimiento de la presente invención no se restringe particularmente siempre que permita agitar para mezclar de manera suficiente una fase líquida y una fase gaseosa. Por tanto, puede usarse cualquiera de un método discontinuo, un método semi-discontinuo, un método continuo, etc. En el caso de un método discontinuo, por ejemplo, se carga una mezcla de los isómeros cis y trans del (4-alkilciclohexil)benzeno de fórmula (1b), se cargan HF anhídrido y BF₃ en un autoclave equipado con un agitador electromagnético. Se mantiene el contenido a una temperatura del líquido de -50°C a 30°C con agitación y después
15 de eso se vierte en hielo para obtener una fase de aceite. La formación de (trans-4-alkilciclohexil)benzeno representado por la fórmula (5) puede confirmarse analizando la fase de aceite mediante cromatografía de gases. En el caso de un método semi-discontinuo, por ejemplo, se cargan HF anhídrido y BF₃ en un autoclave equipado con un agitador electromagnético. Se ajusta el contenido a una temperatura del líquido de -50°C a 30°C con agitación.
20 Se controla el autoclave de modo que la temperatura se mantenga constante. Entonces, se alimenta una mezcla de los isómeros cis y trans del (4-alkilciclohexil)benzeno de fórmula (1b) disuelta en un disolvente al autoclave. Tras la finalización de la alimentación del material de partida, se mantiene el autoclave como tal durante un periodo de tiempo predeterminado. Se vertió el contenido en el autoclave sobre hielo para obtener una fase de aceite. La formación de (trans-4-alkilciclohexil)benzeno representado por la fórmula (5) puede confirmarse analizando la fase
25 de aceite obtenida mediante cromatografía de gases. En el caso de un método continuo, por ejemplo, se cargan en primer lugar HF anhídrido y BF₃ en un autoclave equipado con un agitador electromagnético. Se ajusta el contenido a una temperatura del líquido de -50°C a 30°C con agitación. Se controla el autoclave de modo que la temperatura del líquido se mantenga constante. Entonces, se alimenta una mezcla de los isómeros cis y trans del (4-alkilciclohexil)benzeno al autoclave para llevar a cabo la reacción mediante un método semi-discontinuo.
30 Sucesivamente, también comienzan a alimentarse HF anhídrido y BF₃ mientras que se descarga de manera continua el líquido de reacción en agua con hielo. El tiempo de residencia del líquido de reacción en el autoclave es preferiblemente de 0,3 a 5 h. Cuando el tiempo de residencia es más corto que el intervalo especificado anteriormente, la reacción tiende a no realizarse suficientemente. Un tiempo de residencia demasiado largo en exceso del intervalo especificado anteriormente da como resultado escasa eficacia debido a que es necesario usar un aparato grande. La formación de (trans-4-alkilciclohexil)benzeno representado por la fórmula (5) puede
35 confirmarse analizando la fase de aceite obtenida mediante cromatografía de gases.

El líquido de producto de reacción obtenido mediante la isomerización es una disolución en HF de un complejo de (trans-4-alkilciclohexil)benzeno-HF-BF₃. Cuando se calienta el complejo, el enlace entre (trans-4-alkilciclohexil)benzeno y HF-BF₃ se descompone. Por tanto, se separan HF y BF₃ mediante vaporización a partir de
40 la disolución y, por tanto, pueden recuperarse y reciclarse. En este caso, es necesario realizar la descomposición del complejo lo más rápidamente posible y evitar el deterioro término e isomerización del producto. Con el fin de descomponer rápidamente el complejo, es deseable realizar la descomposición a reflujo de un disolvente inerte para HF-BF₃ (por ejemplo, un hidrocarburo saturado tal como heptano o un hidrocarburo aromático tal como benceno). El
45 producto bruto obtenido mediante la descomposición térmica puede purificarse fácilmente mediante destilación para obtener un (trans-4-alkilciclohexil)benzeno que tiene una razón molar cis/trans de menos de 0,1. El (trans-4-alkilciclohexil)benzeno así obtenido puede usarse como material de partida para la producción de un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído de fórmula (4) anterior.

50 La presente invención proporciona además un procedimiento para producir un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído, que comprende isomerizar una mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alkilciclohexil)benzeno representado por la fórmula (1b) anterior en presencia de HF y BF₃ para obtener un (trans-4-alkilciclohexil)benzeno representado por la fórmula (5) anterior, y entonces a continuación formular el (trans-4-alkilciclohexil)benzeno con monóxido de carbono para obtener un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído
55 representado por la fórmula (4) anterior. En este procedimiento de producción, tanto la isomerización como la formulación subsiguiente pueden llevarse a cabo en presencia de los mismos HF y BF₃. En la isomerización, las cantidades de HF y BF₃ usadas con respecto a la mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alkilciclohexil)benzeno representado por la fórmula (1b) anterior pueden ser iguales a las de en la isomerización descrita anteriormente. La reacción de formulación se lleva a cabo alimentando monóxido de carbono y una cantidad
60 adicional de BF₃ para compensar su deficiencia al líquido de reacción de isomerización. La cantidad total de BF₃ incluida la cantidad adicional del mismo con respecto a la mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alkilciclohexil)benzeno representado por la fórmula (1b) anterior puede estar preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 moles, más preferiblemente de 1,1 a 5 moles, por 1 mol del derivado de benceno de fórmula (1b). Cuando la cantidad de BF₃ usada es inferior al intervalo especificado anteriormente, la velocidad de formulación tiende a volverse extremadamente lenta y la selectividad para la posición p tiende a empeorar. Cuando la cantidad de BF₃
65 usada es superior al intervalo mencionado anteriormente, la presión parcial de BF₃ tiende a aumentar, y la presión

parcial de monóxido de carbono tiende a reducirse, dando como resultado un rendimiento escaso.

La formulación en la presente invención se lleva a cabo preferiblemente 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 por la fórmula 4-(trans-4-ailciclohexil)benzaldehído representado por la fórmula (4). Una temperatura de reacción inferior al intervalo especificado anteriormente no es preferible porque la velocidad de formulación tiende a volverse lenta.

La presión de monóxido de carbono en la formulación 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 es económicamente desventajosa y no es necesaria.

Ejemplos

La presente invención se describirá en más detalle a continuación 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 $AlCl_3$ anhidro y se enfriaron hasta -60°C, al que entonces se añadieron 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. Entonces se eliminó el disolvente mediante decantación y se lavaron los residuos con hexano frío. Se añadieron al 1-propionil-2-clorociclohexano así obtenido 500 ml de benceno y una cantidad adicional (60 g) de $AlCl_3$. Entonces se agitó la mezcla a 45°C durante 3,5 h. Se enfrió el líquido de reacción hasta temperatura ambiente y entonces se vertió sobre hielo. Se separó la fase oleosa y se concentró obteniendo 130 g de (4-propionilciclohexil)benceno. Se mezcló esto con 1.200 ml de dietilenglicol, 225 g de hidróxido de potasio y 310 g de hidrazina hidratada al 80% en masa. Tras someter a reflujo la mezcla resultante durante 1 h, se calentó el contenido en el matraz hasta 220°C para eliminar mediante destilación materiales volátiles del mismo. Se sometió a reflujo adicionalmente la mezcla durante 1 h, se enfrió hasta temperatura ambiente y entonces se vertió en agua. Entonces se extrajo la fase oleosa con hexano, se lavó con agua, ácido sulfúrico al 5% en masa y ácido sulfúrico al 80% en masa y entonces se secó. Se purificó la fase oleosa obtenida mediante destilación obteniendo 85 g de (4-n-propilciclohexil)-benceno. Como resultado de la cromatografía de gases, se confirmó que la pureza de (4-n-propilciclohexil)benceno era del 98,0% y la razón molar cis/trans era de 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 hidrazina hidratada al 80% en masa. Tras someter a reflujo la mezcla resultante durante 1 h, se calentó el contenido en el matraz hasta 220°C para eliminar mediante destilación materiales volátiles del mismo. Se sometió a reflujo adicionalmente la mezcla durante 1 h, se enfrió hasta temperatura ambiente y entonces se vertió en agua. Entonces se extrajo la fase oleosa con hexano, se lavó con agua, ácido sulfúrico al 5% en masa y ácido sulfúrico al 80% en masa y entonces se secó. Se purificó la fase oleosa obtenida mediante destilación obteniendo 26 g de (4-n-propilciclohexil)benceno. Como resultado de la cromatografía de gases, se confirmó que la pureza del (4-n-propilciclohexil)benceno era del 98,0% y la razón molar cis/trans era de 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 añadieron gota a gota 160 g de bromobenceno a una velocidad para garantizar un reflujo suave continuo. Tras completarse 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. Entonces se sometió a reflujo 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 entonces se extrajo con benceno. Se añadió a la disolución de benceno 1 g de ácido p-toluenosulfónico y se sometió a reflujo mientras se eliminaba el agua generada. Cuando ya no se destilaba más agua, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se

lavó con una disolución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio y luego con salmuera, se secó y entonces 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 del 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 de 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 del análisis de los cristales obtenidos mediante cromatografía de gases, se confirmó que la pureza del (4-n-pentilciclohexil)benceno era del 98,0% y la razón molar cis/trans era de 0,02.

Ejemplo de síntesis 4

15 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 del análisis de 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

25 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 añadieron gota a gota 160 g de bromobenceno a una velocidad para garantizar el reflujo suave continuo. Tras completarse 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. Entonces se sometió la mezcla a reflujo 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 entonces se extrajo con benceno. Se añadió a la disolución de benceno 1 g de ácido p-toluenosulfónico y se sometió a reflujo mientras se eliminaba el agua generada. Cuando ya no se destilaba más 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 entonces 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 del análisis cromatográfico de gases, se confirmó que la pureza del (4-n-pentilciclohexil)benceno era del 99,2% y la razón molar cis/trans era de 0,67.

Ejemplo 1 (Referencia)

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 BF₃. Mientras se agitaba el contenido y se mantenía a una temperatura del líquido de -30°C, se aumentó la presión hasta 2 MPa usando monóxido de carbono. Entonces, mientras se mantenía la presión a 2 MPa y la temperatura a -30°C, se alimentó 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 al autoclave y se mantuvo como tal durante 1 h. Entonces se vertió el contenido en el 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 del (trans-4-n-propilciclohexil)benceno fue del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído fue 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 esperaba. Los desplazamientos químicos (δ ppm, TMS convencional) en ¹H-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 del 4-(4-n-propilciclohexil)benzaldehído era del 98,3% y la pureza del 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 en el ejemplo de referencia 1 excepto porque 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 fue del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-butilciclohexil)benzaldehído fue 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 esperaba. Los desplazamientos químicos (δ ppm, TMS convencional) en $^1\text{H-RMN}$ 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 del isómero trans era del 99,2%.

10 Ejemplo de referencia 3

Se llevaron a cabo una reacción de formilación y un tratamiento del líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto porque se cargó una mezcla de 57,0 g (0,248 moles) de (trans-4-n-pentilciclohexil)benceno obtenida 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 fue del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-pentilciclohexil)benzaldehído fue del 96,2%. La pureza del isómero trans era del 99,999% y la pureza del isómero cis era de 10 ppm.

20 Ejemplo de referencia 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_3 . Mientras se agitaba el contenido en el autoclave y se mantenía a una temperatura del líquido de -30°C , se aumentó la presión hasta 2 MPa usando monóxido de carbono. Entonces, mientras se mantenía la presión a 2 MPa y la temperatura a -30°C , se alimentó un material de partida compuesto por una mezcla de 50,0 g (0,248 moles; razón molar cis/trans: 0,05) de 4-(4-n-propilciclohexil)benceno obtenido en el ejemplo de síntesis 2 y 50,0 g de n-heptano al autoclave y se mantuvo como tal durante 1 h. Se vertió el contenido en el 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 4-(4-n-propilciclohexil)benceno fue del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído fue del 95,2%. La pureza del isómero trans era del 99,997% y la pureza del isómero cis era de 26 ppm.

35 Ejemplo de referencia 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 inferior y una camisa para controlar la temperatura interna. Se reemplazó la atmósfera en el autoclave por monóxido de carbono. Entonces, se cargó el autoclave con 1.793 g (89,6 moles) de HF y 1.215 g (17,9 moles) de BF_3 . Mientras se agitaba el contenido y se mantenía a una temperatura del líquido de -30°C , se aumentó la presión hasta 2 MPa usando monóxido de carbono. Entonces, mientras se mantenía la presión a 2 MPa y la temperatura a -30°C , se alimentó un material de partida compuesto por una mezcla de 1.209 g (6,0 moles; razón molar cis/trans: 0,05) de 4-(4-n-propilciclohexil)benceno obtenido en el ejemplo de síntesis 2 y 1.209 g de n-heptano al autoclave desde una parte superior del mismo a lo largo de aproximadamente 90 min. para realizar la formilación. Entonces se continuó la agitación durante aproximadamente 20 min. hasta que ya no se absorbía 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 con hielo, se diluyó con benceno y entonces 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-(4-n-propilciclohexil)benceno fue del 96,8% y la selectividad para 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído fue del 90,0%.

Descomposición térmica del complejo:

Se usó una torre de destilación que tenía un diámetro interno de 76 cm y una longitud de 176 cm y se empaquetó con anillos Raschig hechos de TEFLON (marca registrada) para la descomposición de un complejo de $\text{HF/BF}_3/4$ -(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído. Se alimentó una disolución del complejo a la parte intermedia de la torre de destilación a una velocidad de 410 g/h, mientras que se alimentaba benceno como adyuvante de descomposición a la parte inferior de la torre de destilación a una velocidad de 500 g/h. La presión interna de la torre era de 0,4 MPa, la temperatura de la parte inferior de la torre era de 140°C y se retiró el líquido de la parte inferior de la torre a una velocidad de 544 g/h. Desde una parte superior de la torre se retiraron HF y BF_3 usados como catalizador, mientras que se descargaba 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído desde la parte inferior de la torre junto con una gran cantidad de benceno. Se confirmó que el contenido en flúor inorgánico con respecto a 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído en la parte inferior 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:

5 Se neutralizó el líquido de la parte inferior de la torre obtenido a partir del complejo con una disolución acuosa de NaOH al 2% en masa, se lavó con agua y entonces 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 del isómero trans era del 99,993% y la pureza del isómero cis era de 73 ppm.

Ejemplo de referencia 6

10 Se llevaron a cabo una reacción de formilación y un tratamiento del líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto porque se cargó una mezcla de 57,0 g (0,248 moles, razón molar cis/trans: 0,02) de 4-(4-n-pentilciclohexil)benzeno 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
15 confirmó que la conversión de 4-(4-n-pentilciclohexil)benzeno fue del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-pentilciclohexil)benzaldehído fue del 96,2%. La pureza del isómero trans era del 99,997% y la pureza del isómero cis era de 25 ppm.

Ejemplo de referencia 7

20 Se llevaron a cabo una reacción de formilación y un tratamiento del líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto porque se cargó una mezcla de 50,0 g (0,248 moles, razón molar cis/trans: 0,10) de 4-(4-n-propilciclohexil)benzeno 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-(4-n-propilciclohexil)benzeno fue del 100% y la selectividad para 4-(trans-4-n-propilciclohexil)benzaldehído fue del 89,7%.
25 La pureza del isómero trans era del 99,98% y la pureza del isómero cis era de 197 ppm.

Ejemplo 8

30 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 BF₃. Mientras se agitaba el contenido en el autoclave y se mantenía a una temperatura del líquido de -30°C, se alimentó 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 al
35 autoclave y se mantuvo como tal durante 0,5 h. Entonces se vertió el contenido en el autoclave sobre hielo, y se sometió a un tratamiento de neutralización obteniendo una fase oleosa. Como resultado del análisis de 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 trans cis/trans era de 0,05.

Ejemplo 9

Isomerización:

45 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 inferior y una camisa para controlar la temperatura interna. Se cargó el autoclave con 1.793 g (89,6 moles) de HF y 122,0 g (1,8 moles) de BF₃. Mientras se agitaba el contenido en el autoclave y se mantenía a una temperatura del líquido de -30°C, se alimentó un material de partida compuesto por una mezcla de 1.209 g (6,0 moles; razón molar cis/trans: 1,36) de (4-n-propilciclohexil)benzeno obtenido en el ejemplo de síntesis 1 y 1.209 g de n-heptano al autoclave desde una parte superior del mismo a lo largo de aproximadamente 90 minutos para realizar la isomerización. Se tomó una muestra
50 de una parte del líquido de reacción obtenido en agua con hielo, 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 pureza de (trans-4-n-propilciclohexil)benzeno era del 92,5% y la razón molar cis/trans era de 0,05.

Descomposición térmica del complejo:

60 Se usó una torre de destilación que tenía un diámetro interno de 76 cm y un longitud de 176 cm y se empaquetó con anillos Raschig hechos de TEFLON (marca registrada) para descomponer un complejo de HF/BF₃/(trans-4-n-propilciclohexil)benzeno. Se alimentó una disolución del complejo a la parte intermedia de la torre de destilación a una velocidad de 410 g/h, mientras que se alimentaba benzeno como adyuvante de descomposición a la parte inferior de la torre de destilación a una velocidad de 500 g/h. La presión interna de la torre era de 0,4 MPa, la temperatura de la parte inferior de la torre era de 140°C y se retiró el líquido de la parte inferior de la torre a una velocidad de 544 g/h. Desde una parte superior de la torre se retiraron HF y BF₃ usados como catalizador, mientras
65 que se descargaba (trans-4-n-propilciclohexil)benzeno desde la parte inferior de la torre junto con una gran cantidad de benzeno. Se confirmó que el contenido en flúor inorgánico con respecto a (trans-4-n-propilciclohexil)benzeno en

la parte inferior de la torre era de 221 ppm y la eficacia de la descomposición del complejo era del 99,9%. La pureza del (trans-4-n-propilciclohexil)benceno era del 95,5%.

Purificación mediante destilación:

5

Se neutralizó el líquido de la parte inferior de la torre obtenido a partir del complejo con una disolución acuosa de NaOH al 2% en masa, se lavó con agua y entonces se destiló usando una torre de rectificación que tenía 20 placas teóricas obteniendo, como fracción principal, 1.150 g de (trans-4-n-propilciclohexil)benceno que tenía una pureza del 99,2%.

10

Ejemplo 10

15

Se llevaron a cabo una reacción de isomerización y un tratamiento del líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 8 excepto porque se cargó una mezcla de 57,0 g (0,248 moles, razón molar cis/trans: 0,67) de (4-n-pentilciclohexil)benceno obtenido en el ejemplo de síntesis 5 y 57,0 g de n-heptano como material de partida. Se analizó la fase oleosa obtenida mediante cromatografía de gases. Como resultado, se confirmó que la pureza de (trans-4-n-propilciclohexil)benceno era del 90,5% y la razón molar cis/trans era de 0,05. Casualmente, se llevó a cabo la cromatografía de gases en los ejemplos de síntesis 1 a 4 y los ejemplos de referencia 1 a 7 en las siguientes condiciones. Se usaron un cromatógrafo de gases (GC-17A disponible de Shimadzu Corporation) y una columna capilar (HR-1 disponible de Shinwa Chemical Industries, Ltd., 0,32 mmφ x 25 m). Las condiciones de temperatura incluían una velocidad de aumento de temperatura de 5°C/min. entre 100°C y 300°C. En el ejemplo de síntesis 5 y los ejemplos 8 a 10, se llevó a cabo la cromatografía de gases en las siguientes condiciones. Se usaron un cromatógrafo de gases (GC-17A disponible de Shimadzu Corporation) y una columna capilar (DB-WAX disponible de Agilent Technologies, 0,32 mmφ x 30 m). Se mantuvo la temperatura a 100°C durante 60 min., entonces se aumentó desde 100°C hasta 220°C a una velocidad de 5°C/min. y se mantuvo a esa temperatura durante 6 min.

20

25

Aplicabilidad industrial

30

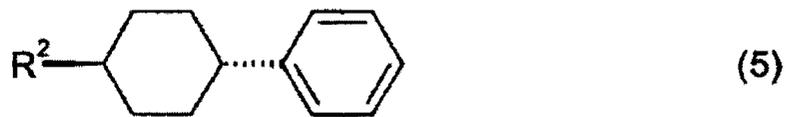
Según la presente invención, es posible producir eficazmente un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído y un (trans-4-alkilciclohexil)benceno útiles para aplicaciones de materiales electrónicos incluido cristales líquidos y para aplicaciones farmacéuticas y agroquímicas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un (trans-4-alkilciclohexil)benzeno representado por la siguiente fórmula (5), que comprende isomerizar una mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alkilciclohexil)benzeno representado por la siguiente fórmula (1 b), en el que la mezcla de los isómeros cis y trans tiene una razón de isómeros, en cuanto a razón molar cis/trans de 0,3 o más, en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro,



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



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

- 15 2. Procedimiento para producir un (trans-4-alkilciclohexil)benzeno según la reivindicación 1, en el que se usa el fluoruro de hidrógeno en una cantidad de no menos de 2 moles pero no más de 30 moles por 1 mol del (4-alkilciclohexil)benzeno.
- 20 3. Procedimiento para producir un (trans-4-alkilciclohexil)benzeno según la reivindicación 1, en el que se usa el trifluoruro de boro en una cantidad de no menos de 0,1 moles pero no más de 2 moles por 1 mol del (4-alkilciclohexil)benzeno.
4. Procedimiento para producir un (trans-4-alkilciclohexil)benzeno según la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo la isomerización a una temperatura de desde -50°C hasta 30°C.
- 25 5. Procedimiento para producir un (trans-4-alkilciclohexil)benzeno según la reivindicación 1, en el que el (trans-4-alkilciclohexil)benzeno representado por la siguiente fórmula (5) tiene una razón de isómeros, en cuanto a razón molar cis/trans, de menos de 0,1,

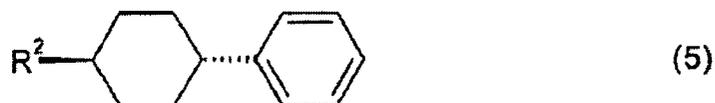


30 en la que R² representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

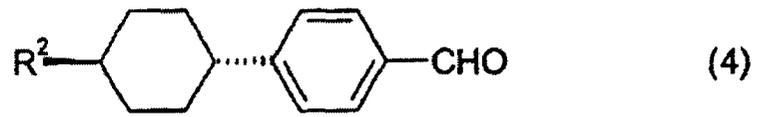
- 35 6. Procedimiento para producir un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído, que comprende isomerizar una mezcla de los isómeros cis y trans de un (4-alkilciclohexil)benzeno representado por la siguiente fórmula (1b) y que tiene una razón cis/trans de 0,3 o más, en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro para obtener un (trans-4-alkilciclohexil)benzeno representado por la siguiente fórmula (5), y entonces, a continuación, formular el (trans-4-alkilciclohexil)benzeno con monóxido de carbono para obtener un 4-(trans-4-alkilciclohexil)benzaldehído representado por la siguiente fórmula (4),



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



en la que R^2 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,



en la que R^2 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.