



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103402960 B

(45) 授权公告日 2015.06.10

(21) 申请号 201180066827.7

C07B 41/04(2006.01)

(22) 申请日 2011.02.28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

81/MUM/2011 2011.01.10 IN

CN 101544628 A, 2009.09.30, 说明书第8页第12-14行.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.08.05

US 4429140 A, 1984.01.31, 权利要求1.

US 5892124 A, 1999.04.06, 权利要求1.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IN2011/000123 2011.02.28

CN 1511160 A, 2004.07.07, 说明书第4页第25-31行, 第5-6页, 第7页第1-3, 9-11行, 说明书第8页第12-14行, 实施例1.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/095858 EN 2012.07.19

审查员 冯媛

(73) 专利权人 瑞来斯实业有限公司

地址 印度马哈拉施特拉邦

(72) 发明人 帕万库马尔·阿杜里

帕拉苏·维拉·厄帕瑞

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 吴小瑛 邹宗亮

(51) Int. Cl.

C07C 41/56(2006.01)

B01J 31/02(2006.01)

C07D 407/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

制备醛醇缩醛的工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种制备 MDBS[1,3:2,4-二(4-甲基亚苄基)山梨醇]和 DMDBS[1,3:2,4-二(3,4-二甲基亚苄基)山梨醇]的工艺,通过使用一种疏水的离子液体作为酸催化剂,以脱氢缩合一种醛和一种醛醇。根据本发明的工艺,所使用的离子液体是一种磷根离子基的离子液体。

1. 一种制备缩醛衍生物的工艺, 在一种醛与一种醛醇之间进行脱氢缩合反应, 所述缩醛衍生物选自由 DMDBS(1, 3:2, 4-二(3, 4-二甲基亚苄基)山梨醇)和 MDBS(1, 3:2, 4-二(4-甲基亚苄基)山梨醇)组成的群组, 该工艺包括以下步骤:

- 在 25°C 至 80°C 范围内的温度, 在连续搅拌下, 在一种作为催化剂的磷根离子液体的存在下, 脱氢缩合溶解在一种溶剂内的一种醛和一种醛醇, 以得到一种反应混合物, 其中所述磷根离子液体选自由三己基(十四烷基)氯化磷和三己基(十四烷基)溴化磷组成的群组;

- 过滤该反应混合物, 得到一种固体物质和一种含有所述溶剂和所述离子液体的母液; 以及

- 通过洗涤和干燥来提纯该固体物质, 得到一种不含任何游离酸残留物的缩醛衍生物。

2. 一种制备缩醛衍生物的工艺, 该缩醛衍生物选自由 DMDBS(1, 3:2, 4-二(3, 4-二甲基亚苄基)山梨醇)和 MDBS(1, 3:2, 4-二(4-甲基亚苄基)山梨醇)组成的群组, 该工艺包括以下步骤:

- 在 25°C 至 80°C 范围内的温度, 在连续搅拌下, 脱氢缩合溶解在一种磷根离子液体中的一种醛和一种醛醇, 以得到一种反应混合物, 其中所述磷根离子液体作用为一种催化剂, 并选自由三己基(十四烷基)氯化磷和三己基(十四烷基)溴化磷组成的群组;

- 过滤该反应混合物, 得到一种固体物质和一种母液和水的两相混合物;

- 从该两相混合物中除去水, 以得到母液; 以及

- 通过洗涤和干燥来提纯该固体物质, 得到一种不含任何游离酸残留物的缩醛衍生物。

3. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其中所述溶剂是至少一种溶剂, 选自由甲醇、甲苯、异丙醇、乙醚、四氢呋喃、二氯甲烷、己烷组成的群组。

4. 根据权利要求 2 所述的工艺, 其中所述离子液体作用为脱氢缩合反应的一种介质。

5. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其中所述醛选自由 4-甲基苯甲醛和 3, 4-二甲基苯甲醛组成的群组。

6. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其中所述醛醇为山梨醇。

7. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其中所述醛醇是一种浓度范围在 40% 至 99% 的山梨醇水溶液。

8. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其中脱氢缩合反应的方法步骤在 25°C 至 80°C 的温度范围内进行。

9. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其中在 100 至 800rpm 的转速范围内进行搅拌。

10. 根据权利要求 1 所述的工艺, 其中在脱氢缩合反应的方法步骤中, 该母液循环至少 35 次。

制备醛醇缩醛的工艺

发明领域

[0001] 本发明涉及制备 1,3:2,4-二(4-甲基亚苄基)山梨醇(MDBS)和 1,3:2,4-二(3,4-二甲基亚苄基)山梨醇(DMDBS)的工艺。具体地说,本发明涉及使用离子流体来制备 MDBS 和 DMDBS 的工艺。

[0002] 发明背景

[0003] 缩醛化合物是醛醇与苯甲醛的反应产物。醛醇缩醛类化合物,如 MDBS[1,3:2,4-二(4-甲基亚苄基)山梨醇]和 DMDBS[1,3:2,4-二(3,4-二甲基亚苄基)山梨醇]衍生化合物,均是著名的化合物,已经发现它们作为添加剂应用在聚丙烯中。取代和非取代醛类的缩醛也是众所周知,它作为成核剂、胶凝剂、加工助剂和强度改性剂,应用于聚烯烃树脂、聚酯树脂、除臭剂、防汗剂组成物、烃类燃料和油漆中。

[0004] 通常,由芳醛与含有 6 个碳原子的醛醇(如山梨醇),通过缩合反应来制备缩醛-醛醇型化合物。对于 MDBS 和 DMDBS 的结构,这类反应包括两摩尔醛和一摩尔醛醇。

[0005] 在 US4267110、US3721682、US4429140、US4562265、US4902807、US5023354、US5731474 和 US6500964 中,已经报道了制备缩醛-醛醇的若干方法。

[0006] 已有的工艺都存在诸多缺点。已有的工艺要么涉及使用酸性催化剂,要么使用各种有机溶剂。尽管矿物酸可用作缩醛化工艺的优良催化剂,但是它们无法接触到所有的反应物,因为反应物的可溶性有限。而且,由这类工艺得到的最终产物需要通过中和残留的游离酸来净化。尽管所有专利说明中的产率符合实用目的,但其所有方法在通用性、环保、高效节能、可靠性、成本效益和安全生产方面,效率均不高。

[0007] 已有的工艺还采用各种有机溶剂,需要高温进行反应,从而增加了成本。而且,大多数溶剂非常昂贵,也使得工艺过程不经济。还有,有机溶剂的使用也使得这些工艺不环保。

[0008] 减少浪费和重复使用材料的环保压力,促进了“绿色”化学方面的研究。溶剂在化学反应中起着非常重要的作用,用来匀化和混合反应物,还作用为放热过程的散热剂。行业内最关心的一个大问题是挥发性有机化合物(VOC)、尤其是有毒化合物的替代物,如二氯甲烷(CH_2Cl_2)和那些操作时有危险的化学品。替代或限制使用 VOC 的尝试有时获得了成功,其中包括不使用溶剂或使用新溶剂体系,如使用超临界水、超临界二氧化碳、含氟溶剂,以及最新的离子液体(ILs)。

[0009] 近些年来,磷根离子液体已经在各种化学反应/工艺中广泛采用。如果离子液体具有疏水性质,在水的形成可能阻碍或抑制反应速度的反应中,离子液体具有明显的优点,在诸多化学反应中(例如,赫克(Heck)反应、铃木(Suzuki)交叉耦合反应、亨利(Henry)硝基羟醛反应、酯化反应、局部选择性氢胺化、加氢反应、C & O-烷基化反应、硝化反应),专门用作催化剂或溶剂,具有优异的转化性、选择性、高温稳定性和可重复使用性。磷盐离子液体的这些类似应用已经在专利 W02006/007703、W00041809、US5104840、W02007023814、JP2009057297、KR20080003855 和 US2008221353 中做了报道。

[0010] 迄今为止所报道的 MDBS 和 DMDBS 制备工艺,都尚未采用离子液体作为催化剂及 /

或反应介质。因此,有必要开发一种制备 MDBS 和 DMDBS 的工艺,以使用离子液体作为催化剂及 / 或反应介质。还有必要开发一种制备缩醛类化合物,尤其是制备 MDBS 和 DMDBS 的工艺,其中不采用任何昂贵的溶剂或矿物酸。

[0011] 发明目的

[0012] 本发明的一个目的是提供一种制备工艺,制备高产率和高纯度的醛醇缩醛衍生化合物。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种制备工艺,制备对称和非对称的二亚苄基山梨醇化合物,而不受任何限制。

[0014] 本发明还有一个目的,就是提供一种工艺,经济地制备缩醛衍生化合物。

[0015] 本发明还有一个目的,就是提供一种工艺,以环保的方式制备缩醛衍生化合物。

[0016] 本发明的另一个目的是提供一种制备缩醛衍生物的工艺,其中采用单一的可循环溶剂。

[0017] 本发明还有一个目的,就是提供一种工艺,制备缩醛衍生化合物,其中,最终产物不含有任何残留的游离酸。

[0018] 本发明还有一个目的,就是提供一种工艺,安全地制备缩醛衍生化合物。

[0019] 本发明再有一个目的,就是提供一种方法,生产单缩醛和二缩醛衍生化合物,而不形成三缩醛衍生化合物。

[0020] 发明概述

[0021] 由此,在本发明的第一个想法中,提供了一种制备缩醛衍生物、尤其是制备 DMDBS 和 MDBS 的工艺,在一种醛与醛醇之间进行脱氢缩合反应。该工艺包括以下步骤:

[0022] - 在大约 25°C 至大约 80°C 的温度,在连续搅拌下,通过添加作用为一种催化剂的离子液体,脱氢缩合溶解在一种溶剂内的一种醛和一种醛醇,以得到一种反应混合物;

[0023] - 过滤该反应混合物,得到一种固体物质和一种含有溶剂和离子液体的母液;

[0024] - 通过洗涤和干燥来提纯该固体物质,得到一种不含任何游离酸残留物的缩醛衍生物。

[0025] 根据本发明的第二个想法,提供了一种缩醛衍生物的制备工艺,该缩醛衍生物选自自由 DMDBS[1, 3:2, 4- 二(3, 4- 二甲基亚苄基)山梨醇] 和 MDBS[1, 3:2, 4- 二(4- 甲基亚苄基)山梨醇] 组成的群组。该工艺包括以下步骤:

[0026] - 在大约 25°C 至大约 80°C 的温度,在连续搅拌下,脱氢缩合溶解在一种离子液体中的一种醛和一种醛醇,以得到一种反应混合物;

[0027] - 过滤该反应混合物,得到一种固体物质和一种母液和水的两相混合物;

[0028] - 从该两相混合物中除去水,以得到母液;以及

[0029] - 通过洗涤和干燥提纯来该固体物质,得到一种不含任何游离酸残留物的缩醛衍生物。

[0030] 通常,醛选自自由非取代苯甲醛与取代醛类所组成群组之中的至,包括苯甲醛、4- 甲基苯甲醛、3- 甲基苯甲醛、4- 丙基苯甲醛、对- 乙基苯甲醛、4- 丁基苯甲醛、4- 异丙基苯甲醛、4- 异丁基苯甲醛、2, 4- 二甲基苯甲醛、3, 4- 二甲基苯甲醛、3, 5- 二甲基苯甲醛、3- 甲基-4- 甲氧基苯甲醛、2, 4, 5- 三甲基苯甲醛、3- (1- 己基) 苯甲醛、胡椒醛、3- 羟基-5, 6, 7, 8- 四氢-2- 萘甲醛、3- 甲氧基-5, 6, 7, 8- 四氢-2- 萘甲醛、3- 羟基-8- 异丙

基-5-甲基-2-萘甲醛、2-萘甲醛、3-甲氧基苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、3-乙氧基苯甲醛、4-乙氧基苯甲醛、3,4-二乙氧基苯甲醛、4-烯丙氧基苯甲醛、4-丙氧基苯甲醛、4-羧基苯甲醛、3-溴代苯甲醛、4-溴代苯甲醛、2-氯代苯甲醛、3-氯代苯甲醛、4-氯代苯甲醛、3-氟代苯甲醛、4-氟代苯甲醛、3,4-二氯代苯甲醛、3,5-二氯代苯甲醛、3,5-二溴代苯甲醛、3,5-二氟代苯甲醛、4-氯-3-氟代苯甲醛、3-溴-4-氟代苯甲醛、4-氟-3-甲基-5,6,7,8-四氢-2-萘甲醛、4-氟-3,5-二甲基苯甲醛、4-(三氟代甲基)苯甲醛、3-溴-4-乙氧基苯甲醛及其混合物。

[0031] 通常,使用一种疏水的离子液体,其中,阳离子的提供源选自由咪唑并鎓、吡唑鎓、三唑鎓、噻唑鎓、恶唑鎓、吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、吡咯烷鎓、季铵和磷根组成的群组。

[0032] 作为首选,使用一种磷根离子液体。通常,磷根离子液体选自由三己基(十四烷基)氯化磷和三己基(十四烷基)溴化磷离子液体组成的群组。

[0033] 根据一个实施例,将该磷根离子液体混入一种溶剂中,所述的溶剂是选自由甲醇、甲苯、异丙醇、乙醚、四氢呋喃、二氯甲烷、己烷组成的群组中的至少一种。

[0034] 通常,该醛醇是山梨醇(100%)或异丙基山梨醇。另外,该醛醇是一种浓度范围在大约40%至大约99%的山梨醇水溶液。

[0035] 通常,脱氢缩合反应的方法步骤在大约25°C至大约80°C温度范围内进行。

[0036] 通常,搅拌在转速大约100至大约800rpm的范围持续一段时间。通常,在脱氢缩合反应的方法步骤中,母液循环使用至少35次,首选30次。

[0037] 发明详细说明

[0038] 在迄今所报道的工艺中,均采用昂贵的溶剂或矿物酸催化剂来制备缩醛类化合物。为了克服这些缺点,本发明的发明人选择特定的离子流体来制备缩醛类化合物,尤其是制备DMDBS和MDBS。

[0039] 由此,在本发明的第一个想法中,提供了一种制备缩醛衍生物、尤其是制备DMDBS和MDBS的工艺,在一种醛与醛醇之间进行脱氢缩合反应。该工艺包括以下步骤:

[0040] - 在大约25°C至大约80°C的温度,在连续搅拌下,通过添加作用为一种催化剂的离子液体,脱氢缩合溶解在一种溶剂内的一种醛和一种醛醇,以得到一种反应混合物;

[0041] - 过滤该反应混合物,得到一种固体物质和一种含有溶剂和离子液体的母液;

[0042] - 通过洗涤和干燥来提纯该固体物质,得到一种不含任何游离酸残留物的缩醛衍生物。

[0043] 在本发明的工艺中,溶解磷根离子所用的溶剂是选自由甲醇、甲苯、异丙醇、乙醚、四氢呋喃、二氯甲烷、己烷组成的群组中的至少一种。与该磷根离子液体一起使用的一种溶剂改善了反应的产率和选择性。

[0044] 根据本发明的第二个想法,提供了一种制备缩醛衍生物的工艺,该缩醛衍生物选自由DMDBS[1,3:2,4-二(3,4-二甲基亚苈基)山梨醇]和MDBS[1,3:2,4-二(4-甲基亚苈基)山梨醇]组成的群组。该工艺包括以下步骤:

[0045] - 在大约25°C至大约80°C的温度,在连续搅拌下,脱氢缩合溶解在一种离子液体中的一种醛和一种醛醇(该离子液体作用为一种催化剂),以得到一种反应混合物;

[0046] - 过滤该反应混合物,得到一种固体物质和一种母液和水的两相混合物;

[0047] - 从该两相混合物中除去水,以得到母液;以及

[0048] - 通过洗涤和干燥来提纯该固体物质,得到一种不含任何游离酸残留物的缩醛衍生物。

[0049] 根据本发明的第二个想法,就使用磷根离子而言,不添加单独的溶剂。在这种情况下,磷根离子液体具有作为催化剂和作为介质的双重作用,用于脱氢缩合反应。

[0050] 根据本发明的工艺,使用一种疏水的离子液体,其中,阳离子的提供源选自咪唑并鎓、吡唑鎓、三唑鎓、噻唑鎓、恶唑鎓、吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、吡咯烷鎓、季铵和磷根组成的群组。

[0051] 作为首选,使用一种磷根离子液体。通常,磷根离子液体选自三己基(十四烷基)氯化磷和三己基(十四烷基)溴化磷离子液体组成的群组。

[0052] 该醛通常选自非取代苯甲醛和取代醛类(包括苯甲醛、4-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-丙基苯甲醛、对-乙基苯甲醛、4-丁基苯甲醛、4-异丙基苯甲醛、4-异丁基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、3,4-二甲基苯甲醛、3,5-二甲基苯甲醛、3-甲基-4-甲氧基苯甲醛、2,4,5-三甲基苯甲醛、3-(1-己基)苯甲醛、胡椒醛、3-羟基-5,6,7,8-四氢-2-萘甲醛、3-甲氧基-5,6,7,8-四氢-2-萘甲醛、3-羟基-8-异丙基-5-甲基-2-萘甲醛、2-萘甲醛、3-甲氧基苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、3-乙氧基苯甲醛、4-乙氧基苯甲醛、3,4-二乙氧基苯甲醛、4-烯丙氧基苯甲醛、4-丙氧基苯甲醛、4-羧基苯甲醛、3-溴代苯甲醛、4-溴代苯甲醛、2-氯代苯甲醛、3-氯代苯甲醛、4-氯代苯甲醛、3-氟代苯甲醛、4-氟代苯甲醛、3,4-二氯代苯甲醛、3,5-二氯代苯甲醛、3,5-二溴代苯甲醛、3,5-二氟代苯甲醛、4-氯-3-氟代苯甲醛、3-溴-4-氟代苯甲醛、4-氟-3-甲基-5,6,7,8-四氢-2-萘甲醛、4-氟-3,5-二甲基苯甲醛、4-(三氟甲基)、3-溴代-4-乙氧基苯甲醛)组成的群组;而该醛醇通常是山梨醇和异丙基山梨醇。根据本发明的一个实施例,使用了山梨醇(100%)。根据本发明的另一个实施例,使用浓度范围在大约40%至大约99%的山梨醇水溶液作为该醛醇。

[0053] 根据本发明的工艺,该脱氢缩合反应在常压下,在大约25°C至大约80°C的温度范围内进行。通常,搅拌在一个机械式搅拌器内进行,转速范围在100至800rpm之间,首选是350rpm,运行时间大约5至大约10小时。

[0054] 根据本发明工艺中的一个实施例,母液在脱氢缩合反应的方法步骤中循环使用。在一个实施例中,母液含有离子液体、MDBS和DMDBS的单中间体,以及未转化的原材料。根据本发明的另一个实施例,母液含有离子液体、MDBS和DMDBS的单中间体、未转化的原材料和一种溶剂。因此,循环使用所回收的离子液体,可极大地降低醛、溶剂和离子液体的消耗。

[0055] 通常,在脱氢缩合反应中循环使用该母液。本发明的发明人已经发现,该母液可以循环35次,而母液中所存在离子液体的催化活性却无任何损失。作为首选,本发明的工艺中得到的母液在脱氢缩合反应中循环30次。

[0056] DMDBS或MDBS产物容易从磷根离子液体中分离出来,因为形成的固态产物在低温下会沉淀出来。由本发明的工艺得到的羟醛-缩醛产物,不带有任何酸性残余物,并且不同于已有的工艺。脱氢缩合反应后,完全不需要中和反应混合物。在由醛类(4-甲基苯甲醛和3,4-二甲基苯甲醛)和山梨醇生产MDBS和DMDBS的先有技术工艺中,已经确定在一个单次操作中,产物和反应混合物一起使用烧碱中和,将导致单一产物的损失、0-12%(重量)未

反应醛的损失、以及所得母液中催化剂的损失。本发明的工艺尤其避免了这种情况,其中,通过省去中和步骤,避免了因为在中和期间添加碱而造成的反应物和催化剂损失。从而使本工艺的成本效益更高。

[0057] 这清楚地表明,从通用性、环保、可靠性、成本效益和安全性角度来看,在缩醛-醛醇化合物的制备中,使用磷根离子液体具有实用性。

[0058] 以下实施例用于进一步说明本发明,但不可解释为限制本发明,而应按本文所附权利要求书中的定义。

[0059] 实施例-1:

[0060] 一个 500mL 的四颈圆底烧瓶上配有一个迪安斯塔克分离器(Dean-Stark)、冷凝器、温度计和一个机械式搅拌器,在其中装入 130mL 环己烷、1.5gm 三己基(十四烷基)氯化磷离子液体作为催化剂,以及 8.5mL 3,4-二甲基苯甲醛。

[0061] 在 30 分钟的时间内,将溶解在 60mL 甲醇中的 5gm 山梨醇溶液加入到充分搅拌的高温反应混合物(65°C)中。反应时进行搅拌,并回流加热 6 小时。以 350rpm 的转速搅拌反应混合物,并且监控保持转矩恒定。连续取出共沸物,并向反应容器中补充新溶剂。五个半小时之后,冷却反应混合物。在真空下过滤产物,以除去含有甲醇、未反应的 3,4-二甲基苯甲醛、DMBDS 的单中间体和催化剂的母液。产物用甲醇(250mL)洗涤、过滤,并在一台 100°C 的真空烘箱中干燥一夜,得到的 DMBDS 产率和纯度分别是 75% 和 99%。

[0062] 实施例-2:

[0063] 重复实施例 1 的步骤,但用实施例 1 中得到的母液(滤液)进行反应。用反应物和溶剂补充母液。产率和纯度分别是 72% 和 99%。

[0064] 实施例-3:

[0065] 按照实施例 1 的步骤,但使用 1.5gm 三己基(十四烷基)溴化磷离子液体作为催化剂进行反应。产率和纯度分别是 39% 和 99%。

[0066] 实施例 4 (对比性实施例):

[0067] 一个 500mL 的四颈圆底烧瓶上配有一个迪安斯塔克分离器(Dean-Stark)、冷凝器、温度计和一个机械式搅拌器,在其中装入 130mL 环己烷,0.5gm 对甲苯磺酸作为催化剂,以及 15.5mL 3,4-二甲基苯甲醛。在 30 分钟的时间内,将溶解在 60mL 甲醇中的 10gm 山梨醇溶液加入到充分搅拌的高温反应混合物(65°C)中。反应时进行搅拌,并回流加热 6 小时。以 350rpm 的转速搅拌反应混合物,并且监控保持转矩恒定。连续取出共沸物,并向反应容器中补充新溶剂。6 小时之后,冷却反应混合物,并用氢氧化钠中和。在真空下过滤产物,以除去含有甲醇、环己烷、未反应的 3,4-二甲基苯甲醛、DMBDS 的单中间体。产物用热水(65°C)(2×200mL)洗涤并过滤。最后,产物用甲醇(500mL)洗涤、过滤,并在一台 100°C 的真空烘箱中干燥一夜。所得 DMBDS 的纯度为 99.5%,产率为 90%-95%。

[0068] 由实施例 1 和以上实施例的对比可以确认,采用单一溶剂,磷根离子液体能够作为一种催化剂,进行所述的脱水反应。在脱氢缩合反应之后,所得到的产物不需要中和反应混合物。

[0069] 实施例-5:

[0070] 用三己基(十四烷基)氯化磷离子液体作为溶剂和催化剂,进行 3,4-二甲基苯甲醛和山梨醇的脱水反应。将 3gm 离子液体放入 100mL 圆底烧瓶中,将 3,4-二甲基苯甲醛

(1.7mL) 和山梨醇(1g) 加入到离子液体中, 将烧瓶内物质加热到 80℃, 并反应 10 小时。冷却烧瓶内物质, 在真空下过滤并用甲醇洗涤产物。产率和纯度分别 67% 和 97.5%。

[0071] 实施例 -6 :

[0072] 用实施例 -5 得到的母液(滤液)重复实施例 -5 中的步骤。用反应物补充得到的母液, 并且在 80℃ 下进行反应 10 小时。产率和纯度分别是 58% 和 98%。

[0073] 实施例 -7 :

[0074] 用三己基(十四烷基) 氯化磷离子液体作为一种催化剂, 在 26℃ 下进行 3, 4- 二甲基苯甲醛(1.5mL) 和山梨醇(1gm) 的脱水反应。将 3gm 离子液体加入到 100mL 圆底烧瓶内的 30mL 甲醇中。将 3, 4- 二甲基苯甲醛和山梨醇加入到该烧瓶中, 搅拌其中物质, 在 26℃ 下反应 8 小时。在 8 小时之后停止反应, 在真空下过滤并用甲醇洗涤产物。产率和纯度分别是 80% 和 99%。

[0075] 实施例 -8 :

[0076] 用实施例 -7 得到的母液重复实施例 -7 中的步骤。用反应物和甲醇补充得到的母液。产率和纯度是 99% 和 99.2%。

[0077] 实施例 -9 :

[0078] 重复实施例 -7 中的步骤, 但在 26℃ 下使用三己基(十四烷基) 溴化磷作为催化剂。产率和纯度是 75% 和 99%。

[0079] 实施例 -10 :

[0080] 重复实施例 -7 的步骤, 但用 4- 甲基苯甲醛替代 3, 4- 二甲基苯甲醛。将 1.25gm 离子液体加入到 100mL 圆底烧瓶内的 40mL 甲醇中。将 1.3mL 的 4- 甲基苯甲醛和 1gm 山梨醇加入到该烧瓶中, 在搅拌状况下和在 26℃ 温度下进行反应 8 小时。在真空下过滤并用甲醇洗涤 MDBS 固态产物。产率和纯度分别是 70% 和 99%。

[0081] 实施例 -11 :

[0082] 用实施例 -10 得到的母液重复实施例 -10 中的步骤。用反应物和甲醇补充得到的母液。产率和纯度是 65% 和 99%。

[0083] 实施例 -12 :

[0084] 重复实施例 -10 中的步骤, 但在 26℃ 下使用三己基(十四烷基) 溴化磷作为催化剂。产率和纯度是 22% 和 93%。

[0085] 虽然已经对某些实施例做了说明, 但这些实施例仅作为举例呈现, 其目的并非限制本发明的范围。在审查本文所公开的发明时, 业内的技术人员可以在本发明的范围内, 对本发明的构思和构造进行变更或修改。这类变更或修改完全符合本发明的精神。所附带的权利要求书及其等同文件, 其目的是涵盖符合本发明范围和精神的此类程序或修改。

[0086] 对于各种物理参数、尺寸和数量, 给出的数值都仅仅是近似值, 并且认为, 高于这些物理参数、尺寸和数量的赋值应当符合本发明和权利要求书的范围, 除非在专利说明书中有相反的陈述。