



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C07C 69/74 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년01월26일

(11) 등록번호

10-0675052

(24) 등록일자

2007년01월22일

(21) 출원번호 10-2001-0003693
 (22) 출원일자 2001년01월26일
 심사청구일자 2005년11월30일

(65) 공개번호 10-2001-0078066
 (43) 공개일자 2001년08월20일

(30) 우선권주장 2000-019971 2000년01월28일 일본(JP)

(73) 특허권자 스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1

(72) 발명자 하기야코지
 일본오사카후다까쓰끼 시다마가와1-9-1-212

고모또이찌로
 일본도쿄도네리마꾸도요따마나까1-4-17-311

구리하라아끼오
 일본오사카후도요나카시소네히가시마찌2-10-3-329

(74) 대리인 특허법인코리아나

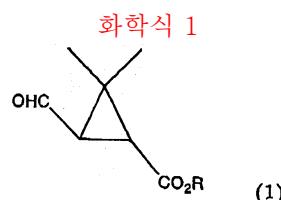
심사관 : 홍성란

전체 청구항 수 : 총 3 항

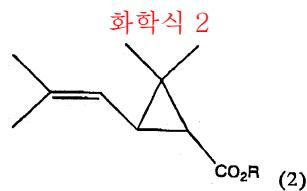
(54) 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실산 에스테르의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 (2)의 크리산템산 에스테르 (chrysanthemic acid ester) 를, 텅스텐 산화물, 텅스텐산 염, 알킬레늄 삼산화물, 몰리브덴 산화물, 몰리브덴산염, 그리고 인, 봉소 또는 규소 원자로부터 선택되는 혼테로 원자와 텅스텐 또는 몰리브덴으로부터 선택되는 폴리 원자로 이루어지는 혼테로폴리산, 및 이의 염으로부터 선택되는 하나 이상의 촉매의 존재하에 과산화수소와 반응시키는 것으로 이루어지는 하기 화학식 (1)의 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실 에스테르 (3,3-dimethyl-2-formylcyclopropanecarboxylic ester)의 제조방법에 관한 것이다:



(여기서, R 은 알킬기, 시클로알킬기 또는 임의 치환된 아르알킬기를 나타낸다);



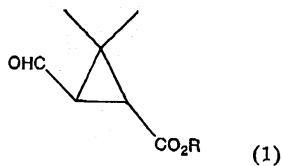
(여기서 R 은 상기 설명한 바와 같은 의미를 갖는다).

특허청구의 범위

청구항 1.

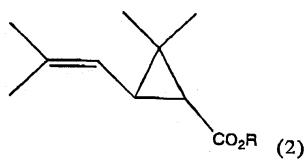
하기 화학식 (2) 의 크리산템산 에스테르 (chrysanthemic acid ester) 를, 텅스텐 산화물, 텅스텐산, 텅스텐산염, 알킬레늄 산화물, 몰리브덴 산화물, 몰리브덴산염, 인, 봉소 또는 규소 원자로부터 선택되는 해테로 원자와 텅스텐 또는 몰리브덴으로부터 선택되는 폴리 원자로 이루어지는 해테로폴리산, 및 이의 염으로부터 선택되는 하나 이상의 촉매의 존재하에 과산화수소와 반응시키는 것으로 이루어지는 화학식 (1) 의 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실 에스테르의 제조방법:

[화학식 1]



(여기서 R 은 알킬기, 시클로알킬기 또는 임의 치환된 아르알킬기를 나타낸다);

[화학식 2]



(여기서 R 은 상기 설명한 바와 같은 의미를 갖는다).

청구항 2.

제 1 항에 있어서, R 이 하기를 나타내는 것을 특징으로 하는 방법:

탄소수 1 내지 5 의 선형 또는 분지형 저급 알킬기,

탄소수 3 내지 10 의 시클로알킬기, 및

페닐- 또는 나프틸-치환 (C1-C5) 알킬기 (여기서, 페닐기나 나프틸기는 탄소수 1 내지 5 의 선형 또는 분지형 저급 알킬기, 탄소수 1 내지 5 의 저급 알콕시기, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 5 의 할로알킬기, 페녹시기 그리고 탄소수 2 내지 4 의 알콕시알킬기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환될 수 있다).

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 촉매의 하나가 하기인 것을 특징으로 하는 방법:

텅스텐 삼산화물, 텅스텐산, 텅스텐산 나트륨, 텅스텐산 칼륨, 텅스텐산 마그네슘, 몰리브덴 삼산화물, 몰리브덴산, 몰리브
덴 나트륨, 몰리브덴산 칼륨, 몰리브덴산 암모늄, 비스(2,4-아세틸아세토나토)몰리브덴 메틸레늄 삼산화물, 에틸레늄
삼산화물, n-프로필레늄 삼산화물, n-부틸레늄 삼산화물, n-펜틸레늄 삼산화물, 인텅스텐산, 규소텅스텐산, 봉소텅스텐
산, 인몰리브덴산, 규소몰리브덴산, 봉소몰리브덴산.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실산 에스테르의 제조방법에 관한 것이다.

3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실산 에스테르는 살충제로서 효과적인 크리산템산 에스테르 유도체의 중간화합물로서 알려져 있다.

3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실 에스테르를 제조하는 방법으로서, 예를 들어, 크리산템산의 오존 산화 방법(예를 들어, GP B46-24695), 과요오드산을 이용한 방법(US-H49) 등이 알려져 있다. 그러나, 이러한 방법 중 전자는 강한 독성과, 폭발성을 갖는 오존을 다루어야 한다는 문제가 있으며, 후자는 고가의 과요오드산이 요구된다는 점에서 언제나 만족스러운 것은 아니었다.

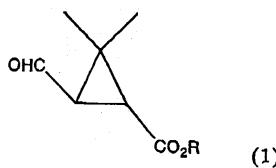
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에 의하면, 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실산 에스테르는 과산화수소와 하기의 촉매를 이용하여 쉽게 제조될 수 있다.

본 발명은 하기를 제공한다:

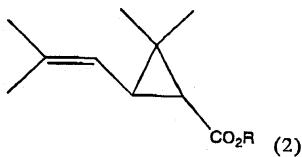
하기 화학식 (2)의 3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-시클로프로판카르복실산 에스테르를, 텅스텐 산화물, 텅스텐산, 텅스텐산염, 알킬레늄 산화물, 몰리브덴 산화물, 몰리브덴산염, 인, 봉소 또는 규소 원자로부터 선택되는 혼합원자와 텅스텐 또는 몰리브덴으로부터 선택되는 폴리 원자로 이루어지는 혼합폴리산, 및 이의 염으로부터 선택되는 하나 이상의 촉매의 존재하에 과산화수소와 반응시키는 것으로 이루어지는 화학식 (1)의 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실산 에스테르의 제조방법:

[화학식 1]



(여기서, R은 알킬기, 시클로알킬기 또는 임의 치환된 아르알킬기를 나타낸다);

[화학식 2]



(여기서, R은 상기 설명한 바와 같은 의미를 갖는다).

발명의 구성

먼저, 상기 정의된 화학식 (2)의 3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-시클로프로판카르복실산 에스테르(크리산템산 에스테르)에 대해 설명한다.

크리산템산은 이론적으로 카르복실기가 결합한 비대칭 탄소원자 주위의 입체화학적 배열에서 비롯된 (+) 이성질체와 (-) 이성질체를 가지고, 상기 이성질체는 시클로프로판 고리 속에 상기 비대칭 탄소원자에 인접한 탄소원자에 결합된 상기의 카르복실기와 프로페닐기의 상대적인 배열에 관한 시스 이성질체와 트란스 이성질체를 갖는다. 본 방법에서는 상기 (+) 이성질체와 (-) 이성질체를 임의의 비율로 또는 각 이성질체 하나만을 함유하는 크리산템산 에스테르는 생성물의 입체화학에 영향을 주지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어, 위에서 설명된 크리산템산 에스테르의 (+)-트란스 이성질체, (-)-트란스 이성질체, (+)-시스 이성질체 또는 (-)-시스 이성질체 및 그 임의적 혼합물이 본 방법에서 이용될 수 있다.

화학식 1 및 2에서 R로 표현된 알킬기의 예에는 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 분지형의 저급 알킬기가 포함된다. 그 구체적인 예에는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 이차부틸기, 삼차부틸기, n-펜틸기 등이 포함된다.

화학식 1 및 2에서 R로 표현된 시클로알킬기의 예에는 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기가 포함된다. 그 구체적인 예에는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 멘틸기 등이 포함된다.

임의 치환된 아르알킬기의 예에는 페닐- 또는 나프틸- 치환(C1-C5) 알킬기가 포함되는데, 그 페닐기 또는 나프틸기는 위에서 언급한 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 분지형의 저급 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 저급 알콕시기, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기, 페녹시기 및 탄소수 2 내지 4의 알콕시알킬기에서 선택된 하나 이상의 기로 치환될 수 있다.

바람직한 페닐- 또는 나프틸- 치환 알킬기는 벤질기이다.

탄소수 1 내지 5의 저급 알콕시기의 예에는 메톡시, 에톡시, 이소프로록시, n-프로록시, n-부톡시, 이소부톡시, s-부톡시, n-펜톡시 기 등이 포함된다.

할로겐 원자의 예에는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등에 포함된다.

탄소수 1 내지 5의 할로알킬기의 예에는 클로로메틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등이 포함된다.

탄소수 2 내지 4의 알콕시알킬기의 예에는 메톡시메틸기 등이 포함된다.

임의 치환된 아르알킬기의 구체적인 예에는 벤질기, 4-클로로벤질기, 4-메틸벤질기, 4-메톡시벤질기, 4-페녹시벤질기, 2,3,5,6-테트라플루오로벤질기, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸벤질기, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메톡시벤질기, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메톡시메틸벤질기 등이 포함된다.

크리산템산 에스테르(2)의 구체적인 예에는 메틸크리산테메이트, 에틸크리산테메이트, 이소프로필크리산테메이트, 시클로헥실크리산테메이트, 멘틸크리산테메이트, 벤질크리산테메이트, 4-클로로벤질크리산테메이트, 2,3,5,6-테트라플루오로벤질크리산테메이트, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸벤질크리스산테메이트, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메톡시벤질크리산테메이트, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메톡시메틸벤질크리스산테메이트, 4-페녹시벤질크리산테메이트 등이 포함된다. 이 구체적인 예에는 위에서 설명한 크리산테메이트의 (+)-트란스 이성질체, (-)-트란스이성질체, (+)-시스 이성질체, (-)-시스 이성질체, 시스/트란스 또는 (+)/(-) 혼합물도 포함된다.

촉매의 예에는 텅스텐 삼산화물, 텅스텐산 및 텅스텐산염, 예컨대, 텅스텐산 나트륨, 텅스텐산 칼륨, 텅스텐산 마그네슘, 몰리브덴 삼산화물, 몰리브덴산 및 몰리브덴산염, 예컨대, 몰리브덴산 나트륨, 몰리브덴산 칼륨, 몰리브덴산 암모늄, 비스(2,4-아세틸아세토나토)몰리브덴 이산화물 등이 포함된다.

알킬레늄 산화물의 예에는 메틸레늄 삼산화물, 에틸레늄 삼산화물, n-프로필레늄 삼산화물, n-부틸레늄 삼산화물, n-펜틸레늄 삼산화물 등과 같은 (C1-C5)알킬레늄 삼산화물이 포함된다.

인, 봉소 또는 규소원자로부터 선택된 헤테로원자와 텅스텐 또는 몰리브덴 그리고 그 염으로부터 선택되는 폴리 원자를 포함하는 헤테로폴리 산의 예에는 인텅스텐산, 규소텅스텐산, 봉소텅스텐산, 인몰리브덴산, 규소몰리브덴 산, 봉소몰리브덴 산 및 이들의 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 칼슘 염이 포함된다.

상기 촉매는 무수물 또는 수화물일 수 있다.

사용되는 촉매의 양은 대개 크리산템산 에스테르 (2) 1 몰 당 0.001 내지 0.95 몰이다.

과산화수소는 대개 과산화수소수 또는 유기 용매 중의 과산화수소 용액으로서 사용된다. 수용액 또는 유기 용매에서의 과산화수소의 농도는 특별히 제한되지는 않으나, 대개 방법의 생산 효율의 관점에서 1 내지 60 중량% 이다. 시판되는 과산화수소수는 대개 그 자체로 사용되거나 수용액의 농도를 예를 들어 희석에 의해 임의로 조절하여 사용할 수 있다.

유기용매 중 과산화수소 용액은 과산화수소수를 유기용매로 추출함으로서 제조할 수 있다. 다른 방법으로는, 과산화수소수와 유기용매의 혼합물에서 물을 제거함으로서 제조할 수 있다. 상기 물의 제거는 과산화수소수를 물과 공비 혼합물을 형성하는 유기용매를 사용하여 공비증류하거나 탈수제에 의한 탈수에 의해 행해질 수 있다.

사용되는 과산화수소의 양은 대개 크리산템산 에스테르 (2) 의 1 몰 당 1 몰 이상이고, 그 상한은 특별히 제한되지는 않으나 경제적 관점에서 볼 때 대개 50 몰 이하이다.

예를 들어, (2) 3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)시클로프로판카르복실산 에스테르와 과산화수소의 반응은 과산화수소의 탈수된 유기용매 용액을 사용하여 수불혼화성 (water-immiscible) 유기용매에서 수행되거나 수혼화성 (water-miscible) 유기용매에서 과산화수소수를 사용하여 수행될 수 있다. 달리, 4차 암모늄 염 등과 같은 상전이(phase transfer) 촉매의 존재 하에서 물에서, 또는 물과 수불혼화성 유기용매의 혼합물에서 수행될 수 있다. 반응에 첨가된 과산화수소수로부터 유래된 물은 탈수제와의 반응과정에서 또는 공비증류과정에서 제거될 수 있다.

수불혼화성 유기용매의 예는 하기와 같다:

사염화탄소, 클로로포름, 디클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, m-디클로로벤젠 등과 같은 할로겐화 탄화수소 용매; 벤젠, 툴루엔, 니트로벤젠 등과 같은 방향족 탄화수소 용매; 디에틸 에테르, 메틸 삼차부틸 에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등과 같은 에테르 용매; 및 에틸 아세테이트 등과 같은 에스테르 용매.

물과 혼합할 수 있는 유기용매의 예에는 메탄올, 에탄올, 3차 부탄올 등과 같은 알콜 용매 및 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등과 같은 알킬니트릴 용매가 포함된다.

물 용매 또는 유기용매의 양은 특별히 제한되지는 않으나, 대개 크리산템산 에스테르 (2) 의 1 중량부분 당 100 중량부분 이하이다.

사차 암모늄염의 예에는 황산수소 n-테트라부틸암모늄, 황산수소 n-테트라헥실암모늄, 황산수소 메틸트리세틸암모늄 등과 같은 황산수소 사차 암모늄 염이 포함된다.

그 사용되는 양은 대개 크리산템산 에스테르 (2) 의 1 몰 당 0.001 내지 1 몰이다.

탈수제의 예에는 무수 황산마그네슘, 무수 황산나트륨 등이 포함된다. 그 사용되는 양은 특별히 제한되지는 않고, 반응계에서 물을 제거할 수 있는 양의 탈수제가 대개 사용된다.

상기 텅스텐산염 또는 몰리브덴산염은 바람직하게는 광물산과 함께 사용되어 반응 혼합물을 산성화시킴으로서 그 촉매적 활성을 향상시킨다.

광물산의 예에는 염산, 황산, 인산 또는 봉산이 포함된다.

사용되는 광물산의 양은 대개 광물산 1 몰 당 1 몰 이상이다.

알킬레늄 산화물 또는 몰리브덴 산화물은 대개 유기용매 및 과산화수소의 유기용매용액을 사용한 탈수조건에서 사용된다. 촉매가 대안으로 쓰일 수도 있는데, 바람직하게는 반응 혼합물에 포함된 물을 제거하기 위해 과산화수소와 함께 탈수제의 존재하에서 사용될 수 있다.

이 반응에서 크리산템산 에스테르 (2), 과산화수소, 촉매 그리고, 필요하다면 상기 친수성 또는 소수성 유기용매는 혼합될 수 있으며, 혼합순서는 특별히 제한되지는 않는다. 반응은 대개 0 내지 200 °C, 바람직하게는 0 내지 80 °C 의 온도에서 수행된다.

봉소 화합물이 반응 진행을 돋기 위해 본 반응 방법에 추가될 수 있다.

봉소 화합물의 예에는 무수 봉산, 메타봉산, 오르토봉산 그리고 그 알칼리 금속염과 알칼리 토금속염이 포함된다. 그 사용되는 양은 특별히 제한되지 않으며, 대개 크리산템산 에스테르 (2) 1 몰 당 1 몰 이하이다.

반응의 경과는 기체 크로마토그래피, 박막 크로마토그래피, NMR, IR 등과 같은 통상적인 분석 수단에 의해 모니터될 수 있다.

반응 완료 후, 필요하다면, 불용 성분의 제거를 위해 반응 혼합물을 여과할 수 있다.

화학식 (2) 의 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실 에스테르는 예를 들어 반응 혼합물을 농축함으로써 수득될 수 있으며, 대안으로는 반응 혼합물에 물을 첨가한 후 수불흔화성 유기용매로 추출하고 나서 목적 화합물의 산출을 위해 농축할 수 있고, 필요하다면, 증류, 컬럼 크로마토그래피 등과 같은 수단을 통해 추가적으로 정제할 수 있다.

수불흔화성 유기용매의 예에는 헥산, 헵탄 등과 같은 지방족 탄화수소 용매, 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소 용매와 디클로로메탄, 클로로포름, 클로로벤젠 등과 같은 할로겐화 탄화수소 용매가 포함된다. 그 사용되는 양은 특별히 제한되지는 않는다.

화학식 (1) 의 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실산 에스테르 (3,3-dimethyl -2-formylcyclopropanecarboxylic acid ester)의 구체적 예는 하기와 같다:

메틸 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트,

에틸 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트,

이소프로필 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트,

시클로헥실 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트,

멘틸 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트,

벤질 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트,

4-클로로벤질 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트,

2,3,5,6-테트라플루오로벤질 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트,

2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸벤질 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트,

2,3,5,6-테트라플루오로-4-메톡시벤질 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트,

2,3,5,6-테트라플루오로-4-메톡시메틸벤질 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트, 및

4-페녹시벤질 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트 등.

화학식 (1) 의 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실산 에스테르의 구체적 예에는 그 밖에도 (+)-트란스, (+)-시스, (-)-트란스, (-)-시스-이성질체 또는 그 혼합물이 포함된다.

실시예

본 발명은 하기 실시예를 통해 보다 상세하게 설명될 수 있으나, 그에 제한되는 것은 아니다. 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실 에스테르의 수율은 기체 크로마토그래피 분석에 의하여 계산했다.

실시예 1

543 mg 의 텅스텐산 (일수화물) 과 3 g 의 물을 50 ml 플라스크에 가했다. 5 분 후, 3 g 의 60 % 과산화수소를 거기에 가하고, 60 °C 에서 1 시간 동안 교반했다. 30 °C 로 냉각 후, 15 g 의 3차 부탄올과 5.3 g 의 무수 황산마그네슘을 거기에 가하고, 12 시간 동안 교반했다. 최종 혼합물을 15 °C 로 냉각하고 나서, 10 g 의 3차 부탄올과 4 g 의 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-시클로프로판카르복실레이트의 혼합 용액을 20 분에 걸쳐 거기에 가하고, 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트를 함유하는 반응 용액을 얻기 위해 교반하에서 24 시간 동안 15 °C 로 유지했다.

수율: 55.5 % (내부 표준을 이용한 기체 크로마토그래피 분석)

실시예 2

27 mg 의 메틸레늄 삼산화물과 600 mg 의 30 % 과산화수소수를 50 ml 플라스크에 가하고, 60 °C 에서 1 시간 동안 교반했다. 25 °C 로 냉각 후, 1.5 g 의 3차 부탄올과 530 mg 의 무수 황산마그네슘을 거기에 가하고 나서, 1.5 g 의 3차 부탄올과 400 mg 의 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-시클로프로판카르복실레이트의 혼합 용액을 20 분에 걸쳐 거기에 가하고, 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트를 함유하는 반응 용액을 얻기 위해 교반하에서 24 시간 동안 25 °C 로 유지했다.

수율: 21.6 % (내부 표준을 이용한 기체 크로마토그래피 분석)

실시예 3

55 mg 의 텅스텐산 (일수화물) 과 6 mg 의 85 % 인산 그리고 600 mg 의 30 % 과산화수소를 50 ml 플라스크에 가하고, 60 °C 에서 1 시간 동안 교반했다. 25 °C 로 냉각 후, 1.5 g 의 3차 부탄올과 530 mg 의 무수 황산마그네슘을 거기에 가하고, 1.5 g 의 3차 부탄올과 400 mg 의 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-시클로프로판카르복실레이트의 용액을 20 분에 걸쳐 거기에 가하고, 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트를 함유하는 반응 용액을 얻기 위해 교반하에서 14 시간 동안 15 °C 로 유지했다.

수율: 44.6 % (내부 표준을 이용한 기체 크로마토그래피 분석)

실시예 4

72 mg 의 텅스텐산 나트륨 (삼수화물), 22 mg 의 진한 황산 그리고 600 mg 의 30 % 과산화수소수를 50 ml 플라스크에 가하고, 60 °C 에서 1 시간 동안 교반했다. 25 °C 로 냉각 후, 1.5 g 의 3차 부탄올과 530 mg 의 무수 황산마그네슘을 거기에 가하고 나서, 1.5 g 의 3차 부탄올과 400 mg 의 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-시클로프로판카르복실레이트의 혼합 용액을 20 분에 걸쳐 거기에 가하고, 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트를 함유하는 반응 용액을 얻기 위해 교반하에서 24 시간 동안 25 °C 로 유지했다.

수율: 40.9 % (내부 표준을 이용한 기체 크로마토그래피 분석)

실시예 5

21 mg 의 몰리브덴 삼산화물과 600 mg 의 30 % 과산화수소수를 50 ml 플라스크에 가하고, 60 °C 에서 1 시간 동안 교반했다. 25 °C 로 냉각 후, 1.5 g 의 3차 부탄올과 530 mg 의 무수 황산마그네슘을 거기에 가했다. 최종 혼합물을 60 °C 로 가열 후, 1.5 g 의 3차 부탄올과 400 mg 의 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-시클로프로판카르복실레이트의 혼합 용액을 20 분에 걸쳐 거기에 가하고, 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트를 함유하는 반응 용액을 얻기 위해 교반하에서 6 시간 동안 60 °C 로 유지했다.

수율: 18 % (내부 표준을 이용한 기체 크로마토그래피 분석)

실시예 6

55 mg 의 텅스텐산 (일수화물) 과 12 mg 의 무수 붕산 그리고 600 mg 의 30 % 과산화수소를 50 ml 플라스크에 가하고, 40 °C 에서 1 시간 동안 교반했다. 25 °C 로 냉각 후 1.5 g 의 3차 부탄올과 530 mg 의 무수 황산마그네슘을 거기에 가하고 5 분간 교반했다. 그리고 나서, 1.5 g 의 3차 부탄올과 400 mg 의 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-시클로프로판카르복실레이트의 용액을 20 분에 걸쳐 거기에 가하고, 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트를 함유하는 반응 용액을 얻기 위해 교반하에서 24 시간 동안 25 °C 로 유지했다.

수율: 41.3 % (내부 표준을 이용한 기체 크로마토그래피 분석)

실시예 7

50 mg 의 12 텅스토(VI)인산 (tungsto (VI) phosphoric acid) (n-수화물) 과 600 mg 의 30 % 과산화수소를 50 ml 플라스크에 가하고, 40 °C 에서 1 시간 동안 교반했다. 25 °C 로 냉각 후 1.5 g 의 3차 부탄올과 530 mg 의 무수 황산마그네슘을 거기에 가하고 5 분간 교반했다. 그리고 나서, 1.5 g 의 3차 부탄올과 400 mg 의 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-시클로프로판카르복실레이트를 20 분에 걸쳐 거기에 가하고, 메틸 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트를 함유하는 반응 용액을 얻기 위해 교반하에서 24 시간 동안 25 °C 로 유지했다.

수율: 45.8 % (내부 표준을 이용한 기체 크로마토그래피 분석)

실시예 8

5 g 의 3차 부탄올, 1.0 g 의 30 중량% 과산화수소수, 2 g 의 무수 황산 마그네슘 그리고 20 mg 의 텅스텐 삼산화물을 50 ml 플라스크에 넣고, 내부 온도를 60 °C 까지 상승시킨 다음, 1 g 의 3차 부탄올에 100 mg 의 라세미 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)-시클로프로판카르복실레이트 (racemic trans-3,3-dimethyl-2-(2-methyl-1-prophenyl)-cyclopropanecarboxylate) 를 섞은 혼합 용액을 10분에 걸쳐 적가했다. 그리고 나서, 혼합물을 내부 온도 60 °C 에서 2 시간 동안 교반하고, 라세미 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실산 에스테르를 함유하는 반응 혼합물을 수득하기 위해 유지했다. 33 % (혼합물의 기체 크로마토그래피 분석 차트에서 수득된 에스테르 산물의 면적 퍼센트, 이하 "GC 면적 %" 라고 함).

실시예 9

5 g 의 메틸 3차 부틸 에테르, 1.0 g 의 30 중량% 과산화수소수, 2 g 의 무수 황산 마그네슘 그리고 10 mg 의 메틸레늄 삼산화물을 50 ml 플라스크에 넣고, 온도를 50 °C 까지 상승시킨 다음, 1 g 의 메틸 3차 부틸 에테르에 100 mg 의 라세미 에틸 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)시클로프로판카르복실레이트를 섞은 용액을 거기에 10분에 걸쳐 적가했다. 그리고 나서, 혼합물을 내부 온도 50 °C 에서 2 시간 동안 교반하고, 라세미 에틸 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트를 함유하는 반응 혼합물을 수득하기 위해 유지했다. 23 % (GC 면적 %)

실시예 10

1.0 g 의 30 % 과산화수소수, 10 mg 의 텅스텐 산화물, 10 mg 의 황산수소 n-테트라부틸암모늄 그리고 100 mg 의 라세미 에틸 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)시클로프로판카르복실레이트를 50 ml 플라스크에 넣고, 혼합물을 60 °C에서 2 시간 동안 교반하고, 라세미 에틸 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트를 함유하는 반응 혼합물을 수득하기 위해 유지했다. 27 % (GC 면적 %)

실시예 11

1.0 g 의 30 % 과산화수소수, 10 mg 의 텅스텐산 나트륨, 10 mg 의 황산수소 메틸트리세틸암모늄 그리고 100 mg 의 라세미 에틸 트란스-3,3-디메틸-2-(2-메틸-1-프로페닐)시클로프로판카르복실레이트를 50 ml 플라스크에 넣고, 혼합물을 내부 온도 60 °C에서 2 시간 동안 교반하고, 라세미 에틸 트란스-3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실레이트를 함유하는 반응 혼합물을 수득하기 위해 유지했다. 27 % (GC 면적 %)

발명의 효과

본 발명에 의해, 살충제로서 효과적인 크리산템산 에스테르 유도체의 중간화합물로서 알려진 3,3-디메틸-2-포르밀시클로프로판카르복실산 에스테르를 용이하게 제조할 수 있었다.