(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0008199
(43) 공개일자 2014년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 67/08 (2006.01) *C07C 69/533* (2006.01)
A01N 49/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0075681
(22) 출원일자 2012년07월11일
심사청구일자 2012년07월11일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김준헌
경상남도 진주시 진주대로 501 경상대학교
박정규
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5 102동 501호
(74) 대리인
박용순, 김희곤, 김인한

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **(E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에이트 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조 방법 및 이 방법에 의해 제조된 (E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에이트 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트, 그리고 이들을 포함하는 집합페로몬**

(57) 요 약

본 발명은 헥센산과 헥센올을 반응용매, 디사이클로헥실카보디미드(dicyclohexylcarbodiimide), 및 4-N,N-디메틸아미노피리딘(4-(N',N'-dimethylamino)pyridine) 존재하에서 교반시키는 1단계 반응으로 이루어진 (E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에이트((E)-2-hexenyl (E)-2-hexenoate, 이하 'E2HE2H'라 약칭 함) 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트((E)-2-hexenyl (Z)-3-hexenoate, 이하 'E2HZ3H'라 약칭 함)의 제조방법 및 이 방법에 의해 제조된 E2HE2H 및 E2HZ3H, 그리고 이를 포함하는 집합페로몬에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 합성반응을 1단계로 줄임으로써 실용적인 E2HE2H 및 E2HZ3H의 제조방법을 제공하고, 저가의 DCC 및 DMAP를 합성반응에 이용함으로써 경제적이면서 고수율의 제조방법을 제공하므로 대량생산에 적합하며, 이와 같이 실용적이며 저비용으로 대량생산된 E2HE2H 및 E2HZ3H을 포함하는 집합페로몬은 톱다리개미허리노린재와 같은 해충방제를 위한 저가의 생화학농약으로서 광범위하게 사용할 수 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PJ907109032012
부처명	농촌진흥청
연구사업명	FTA대응기술개발사업
연구과제명	세부과제명 : 단감 주요 해충의 페로몬 동정과 합성
기 여 율	1/1
주관기관	경상대학교
연구기간	2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

헥센산과 헥센올의 에스테르화 반응으로 얻어지는 (E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에이트 및 (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조방법에 있어서,

상기 헥센산과 상기 헥센올을 반응용매, 디사이클로헥실카보디이미드, 및 4-N,N-디메틸아미노피리딘 존재하에서 교반시키는 1단계 반응으로 이루어진 것을 특징으로 하는 (E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에트 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 헥센산이 (E)-2-헥센산이고, 상기 헥센올이 (E)-2-헥센올인 것을 특징으로 하는 (E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에이트의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 (E)-2-헥센산과 상기 (E)-2-헥센올 사용몰비는 1:1.1 ~ 1:2인 것을 특징으로 하는 (E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에이트의 제조방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트의 수율이 56~78%인 것을 특징으로 하는 (E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에이트의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 헥센산이 (Z)-3-헥센산이고, 상기 헥센올이 (E)-2-헥센올인 것을 특징으로 하는 (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 (Z)-3-헥센산과 상기 (E)-2-헥센올 사용몰비는 1:1.1 ~ 1:2인 것을 특징으로 하는 (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트의 수율이 87~91%인 것을 특징으로 하는 (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 디사이클로헥실카보디이미드의 사용량은 상기 헥센산 1몰에 대하여 1.1 ~ 1.5몰인 것을 특징으로 하는 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에트 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 4-N,N-디메틸아미노피리딘의 사용량은 상기 헥센산 1몰에 대하여 0.1 ~ 1.0몰인 것을 특징으로 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에트 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 반응용매는 디클로로 메탄, 디에틸 에테르, 톨루엔 중 선택된 하나 이상임을 특징으로 하는 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에트 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 반응이 -10 ~ 40℃에서 실시됨을 특징으로 하는 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에트 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항으로 제조된 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에트 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트.

청구항 13

제 12 항에 따른 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에트 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트를 포함하는 집합페로몬.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 집합페로몬이 테트라데실 이소부틸레이트 및 옥타데실 이소부틸레이트 중 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 집합페로몬.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 헥센산과 헥센올을 반응용매, 디사이클로헥실카보디이미드(dicyclohexylcarbodiimide, 이하 'DCC'

라 약칭 함.), 및 4-N,N-디메틸아미노피리딘(4-(N',N'-dimethylamino)pyridine, 이하 'DMAP'라 약칭 함.) 존재 하에서 교반시키는 1단계 반응으로 이루어진 (E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에이트((E)-2-hexenyl (E)-2-hexenoate, 이하 'E2HE2H'라 약칭 함.) 및 (E)-2-헥세닐 (Z)-3-헥세노에이트((E)-2-hexenyl (Z)-3-hexenoate, 이하 'E2HZ3H'라 약칭 함.)의 제조방법 및 이 방법에 의해 제조된 E2HE2H 및 E2HZ3H, 그리고 이를 포함하는 집합페로몬에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 농업기술의 발달과 함께 재배작물의 규모가 집단화 대형화되면서 병해충 방제를 위한 화학농약의 사용량이 더욱 증가하고 살포지역이 광범위하게 되었다. 따라서, 이로 인한 환경오염과 식품오염 등의 문제가 대두되자, 최근들어 무공해 제품인 페로몬 등을 이용한 생화학 농약에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0003] 일반적으로, 페로몬(pheromone)이란 곤충들의 정보통신을 가능하게 해주는 화학물질을 총칭하는 것으로, 이것은 크게 성페로몬, 집합페로몬, 경보페로몬 등으로 나눌 수 있으며, 이러한 곤충의 페로몬 연구는 곤충발생의 정확한 예찰, 밀도추정 및 교미교란과 같은 환경 친화적 해충방제 분야에서 각광받고 있는 차세대 핵심 연구분야로 손꼽히고 있다.

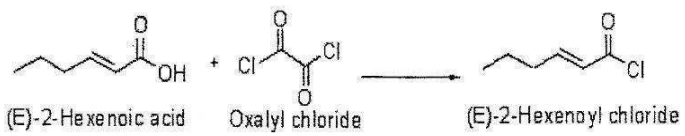
[0004] 이와 같이 생체화합물인 페로몬을 이용하는 생화학 농약은 무독성으로서 가장 환경 친화적인 농약이지만, 국내의 페로몬 개발은 아직 연구단계에 불과하며, 특히 단감 및 사과와 같은 과일류, 콩과 식물 등에 막대한 피해를 주고 있는 톱다리개미허리노린재(학명:Riptortus clavatus)의 페로몬에 대한 효과적인 합성방법 개발이 시급히 요구된다.

[0005] 비특허문헌 1에 따르면, 톱다리개미허리노린재의 수컷은 집합페로몬을 분비하여 암수 성충 및 약충을 유인하며, 이 집합페로몬은 E2HE2H, E2HZ3H, 테트라데실 이소부틸레이트(tetradecyl isobutyrate) 및 옥타데실 이소부틸레이트(octadecyl isobutyrate)의 혼합물로 구성되어 있고, 상기 구성성분이 각각 1:5:1:0.5의 비율로 혼합되어 있을 경우 높은 유인력은 보인다고 기재하고 있다. 이와 같은 집합페로몬의 유인력을 이용한 톱다리개미허리노린재의 방제에 대한 활용성은 매우 높다.

[0006] 상기 집합페로몬 성분에 대한 연구로서, 비특허문헌 2와 3은 하기의 반응식 1 및 2에 나타낸 바와 같은 E2HE2H, E2HZ3H의 합성법에 대하여 기재하고 있는바, 구체적으로, (E)-2-헥센산과 (Z)-3-헥센산을 옥살산 클로라이드(oxalyl chloride)를 이용하여 각각 (E)-2-헥세노일 클로라이드 및 (Z)-3-헥세노일 클로라이드로 제조한 후, 이들을 산 촉매 하에서 각각 (E)-2-헥센올과 반응시켜 반응목적물인 E2HE2H 및 E2HZ3H을 제조한다. 그러나 이 방법에 의하면, 부식성이 강한 옥살산 클로라이드를 사용하므로 취급에 유의해야 하며, 2단계의 합성과정을 거쳐야 하므로 실용적이지 못하다.

[0007] 반응식 1

Step 1)



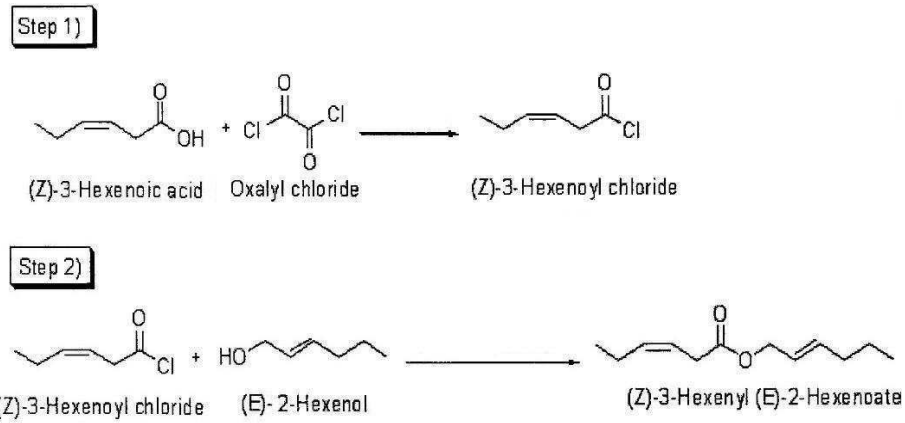
Step 2)



[0008]

[0009]

[0010] 반응식 2



[0011]

[0012] 또한, 특허문헌 1에는 (E)-2-헥센산과 (E)-헥센올을 아조디카르본산에스테르와 트리페닐포스핀의 존재 하에 반응시키는 방법이 공지되어 있으나, 고가의 아조디카르본산에스테르를 사용하므로 대량으로 제조하는데 있어 고비용을 감수해야 하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2011-153099호

비특허문헌

[0014] (비특허문헌 0001) Yasuda T., Mizutani N., Endo N., Fukuda T., Matsuyama T., Ito K., Moriya S., and Sasaki R. 2007. A new component of attractive aggregation pheromone in the bean bug, Riptortus clavatus(Thunberg)(Heteroptera:Alydidae). Applied Entomology and Zoology 42:1-7.

(비특허문헌 0002) Leal, W.S., Higuchi, H., Mizutani, N., Nakamori, H., Kadosawa, T., and Ono, M. 1995a. Multifunctional communication in Riptortus clavatus (Heteroptera: Alydidae): conspecific nymphs and egg parasitoid Ooecyrtus nezarae use the same adult attractant pheromone as chemical cue. J. Chem. Ecol. 21:973-985.

(비특허문헌 0003) Huh, H.S., Park, K.H., Seo, W.D., and Park, C.G. 2005. Interaction of aggregation pheromone components of the bean bug, Riptortus clavatus (Thunberg) (Heteroptera: Alydidae). Appl. Entomol. Zool. 40:643-648.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 1단계 합성반응으로E2HE2H 및 E2HZ3H를 제조할 수 있는 실용적인 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 또한, 저가의 DCC 및 DMAP를 합성반응에 이용함으로써 경제적이면서 고수율의 E2HE2H 및 E2HZ3H 제조방법을 제공하는 것을 본 발명의 다른 목적으로 한다.

[0017] 이렇게 제조된 E2HE2H 및 E2HZ3H을 포함하는 집합페로몬을 제공함으로써 톱다리개미허리노린재와 같은 해충방제에 효과적인 생화학 농약을 저가로 확산시키는 것을 본 발명의 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 헥센산과 헥센올의 에스테르화 반응으로 얻어지는 E2HE2H 및 E2HZ3H의 제조방법에 있어서,상기 헥센산과 상기 헥센올을 반응용매, DCC 및 DMAP 존재하에서 교반시키는 1단계 반응으로 이루어진 것을 특징으로 하는 E2HE2H 및 E2HZ3H의 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 E2HE2H 및 E2HZ3H을 제공하며, 이들을 포함하는 집합페로몬을 제공하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 합성반응을 1단계로 줄임으로써 실용적인 E2HE2H 및 E2HZ3H의 제조방법을 제공하고, 저가의 DCC 및 DMAP를 합성반응에 이용함으로써 경제적이면서 고수율의 제조방법을 제공하므로 대량생산에 적합하다.

[0021] 또한, 기존의 E2HE2H 및 E2HZ3H의 합성반응에서 사용되던 불활성 기체를 사용하지 않으므로 이를 취급하기 위한 별도의 장치가 불필요하고, 아조디카르본산에스테르과 같은 고가의 무수용매를 사용하지 않아도 되므로 제조비용이 절약된다.

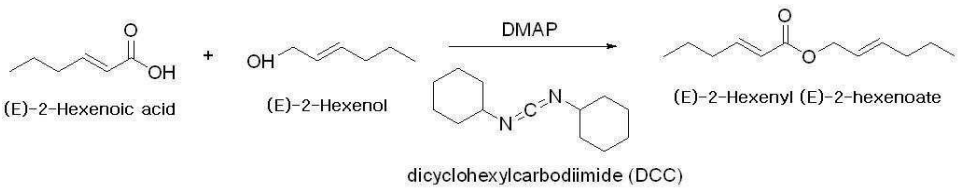
[0022] 이와 같이, 실용적이며 저비용으로 대량생산된 E2HE2H 및 E2HZ3H을 포함하는 집합페로몬은 톱다리개미허리노린재와 같은 해충방제를 위한 저가의 생화학 농약으로서 광범위하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은, 헥센산과 헥센올을 반응용매, DCC 및 DMAP 존재하에서 교반시키는 1단계 반응으로 이루어진 것을 특징으로 하는 E2HE2H 및 E2HZ3H의 제조방법에 관한 것이다.

[0024] 먼저, 상기 헥센산이 (E)-2-헥센산이고, 상기 헥센올이 (E)-2-헥센올인 것을 특징으로 하는 (E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에이트의 제조방법을 제공하는바, 그 반응 메커니즘을 하기 반응식 3에 나타냈다.

[0025] 반응식 3

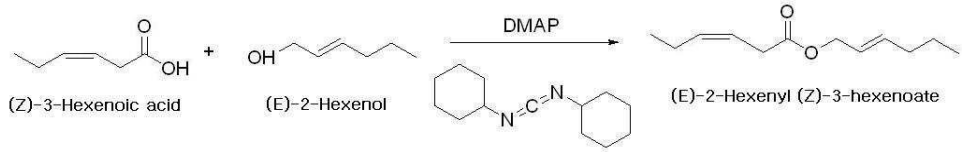


[0026]

[0027] 이때, 상기 (E)-2-헥센산과 상기 (E)-2-헥센올 사용몰비는 1:1.1 ~ 1:2인 것이 바람직하며, 상기 (E)-2-헥센산 1몰 기준으로 (E)-2-헥센올이 1.1몰 미만으로 포함된 경우에는 에스테르화 반응이 원활하게 이루어지지 않을 수 있어 수율 및 순도가 다소 떨어질 수 있으며, 반면 상기 (E)-2-헥센올이 2몰을 초과하여 포함된 경우에는 초과된 (E)-2-헥센올 몰수 대비 수율의 향상 효과가 미미하므로 불필요한 생산비용의 증가가 초래될 수 있고, 또한 반응에 참여하지 (E)-2-헥센올로 인한 추가적인 정제과정이 요구되어 질 수 있다. 이렇게 해서 제조된 (E)-2-헥세닐 (E)-2-헥세노에이트는 수율이 56~78%이다.

[0028] 그리고, 상기 헥센산이 (Z)-3-헥센산이고, 상기 헥센올이 (E)-2-헥센올인 것을 특징으로 하는 (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트의 제조방법 또한 제공되는데, 그 반응 메커니즘을 하기 반응식4에 나타냈다.

[0029] 반응식 4



[0030]

[0031] 이때, 상기 (Z)-3-헥센산과 상기 (E)-2-헥센올 사용몰비는 1:1.1 ~ 1:2인 것이 바람직하며, 상기 (Z)-3-헥센산 1몰 기준으로 (E)-2-헥센올이 1.1몰 미만으로 포함된 경우에는 에스테르화 반응이 원활하게 이루어지지 않을 수 있어 수율 및 순도가 다소 떨어질 수 있으며, 반면 상기 (E)-2-헥센올이 2몰을 초과하여 포함된 경우에는 초과된 (E)-2-헥센올 몰수 대비 수율의 향상 효과가 미미하므로 불필요한 생산비용의 증가가 초래될 수 있고, 또한 반응에 참여하지 (E)-2-헥센올로 인한 추가적인 정제과정이 요구되어 질 수 있다. 이렇게 해서 제조된 (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트는 수율이 87 ~ 91%이다.

[0032] 상기 반응에서 사용되는 DCC는 헥센산과 헥센올의 에스테르화 반응에서 헥센산과 정량적으로 반응하여 헥센산의 에스테르화 반응성을 높여주는 역할을 하는 것으로, 상기 헥센산 1몰을 기준으로 하여 1.1 ~ 1.5몰이 포함되는 것이 바람직하며, 함량이 1.1몰 미만일 경우에는 상기 헥센산의 반응성 향상효과가 미미하여 수율이 감소될 수 있고, 반면 1.5몰을 초과하여 포함될 경우에는 초과된 DCC 사용량 대비 수율의 향상 효과가 미미하므로 불필요한 생산비용의 증가가 초래될 수 있으며, 추가적인 정제과정이 요구되어 질 수 있다.

[0033] 또한, DMAP는 헥센산과 헥센올의 반응에서 친핵체 촉매 역할을 하는 것으로, 상기 헥센산 1몰을 기준으로 하여 0.1 ~ 1.0몰이 포함되는 것이 바람직하며, 함량이 0.1몰 미만일 경우에는 촉매로서의 효과가 미흡하고, 반면 1.0몰을 초과하여 포함될 경우에는 초과된 DMAP 사용량 대비 수율의 향상효과가 미미하므로 불필요하게 생산비용이 증가될 수 있다.

[0034] 그리고, 상기 반응에서 사용되는 용매로서는 반응의 진행을 방해하지 않는 것이라면 어떤 것이라도 사용할 수 있으며, 무수용매를 사용하는 것이 바람직하고, 특히 디클로로메탄, 디에틸에테르, 톨루엔 중 선택된 하나 이상을 사용하는 것이 더욱 바람직하지만, 무수용매가 아니어도 사용가능하다.

[0035] 본 발명에 따른 합성반응은 -10 ~ 40℃의 온도에서 실시되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 -10 ~ 30℃에서 실시한다. 이는 실온(room temperature)의 범위에 속하는 것으로, 기존에 E2HE2H 및 E2HZ3H의 제조시 통상적으로 요구되는 가열과정이 불필요하므로 경제적인 제조방법이 제공된다.

[0036] 또한, 상기 합성반응은 불활성기체 조건하에서 실시하는 것이 바람직하지만, 본 발명의 실시예에서는 대량생산의 조건에 적합할 수 있도록 불활성 기체 조건하에서 실시하지 않았다.

[0037] 한편, 본 발명은 상기한 바에 따른 제조방법에 의해 제조된 E2HE2H 및 E2HZ3H을 제공하며, 이렇게 제조된 E2HE2H 및 E2HZ3H를 포함하는 집합페로몬을 제공하는 것을 특징으로 하며, 상기 집합페로몬은 테트라데실 이소부틸레이트 및 옥타데실 이소부틸레이트 중 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0038] 이하, 구체적인 실시예로서 본 발명에 따른 E2HE2H 및 E2HZ3H의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0039] 실시예 1

[0040] (E)-2-헥센산 1.14g과 (E)-2-헥센올 2.0g을 반응용기에 넣고, 디클로로메탄 40ml로 녹인 후, 0℃로 냉각한다. 여기에, 피리딘 0.81mL와 DMAP 0.12g을 첨가하고, DCC 2.27g을 녹인 디클로로메탄 20mL를 천천히 적가한 후, 동일 온도에서 1시간 동안 교반하고, 실온(room temperature)에서 3시간 더 교반하여 반응을 종결하였다.

[0041] 상기 반응액을 200mL의 디에틸에테르로 희석한 다음에 감압장치를 이용하여 여과한 후, 2N 염산 수용액, 포화탄산나트륨 수용액 및 포화식염수로 차례로 세척하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한다. 무수황산마그네슘을 감압여과장치를 이용하여 제거하고, 유기층을 농축한 후 실리카겔 컬럼(디에틸 에테르/헥산=2/98)을 이용하여 정제하여 투명한 액체화합물인 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트을 얻었다.

[0042] 이렇게 제조된 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트는 1.51g(수율:77.3%)이었다.

[0043] 실시예 2

[0044] (E)-2-헥센산 1.14g과 (E)-2-헥센올 2.0g을 반응용기에 넣고, 디클로로메탄 40ml로 녹인 후, 0℃로 냉각한다. 여기에, DMAP 0.12g을 첨가하고, DCC 2.27g을 녹인 디클로로메탄 20mL를 천천히 적가한 후, 동일 온도에서 1시간 동안 교반하고, 실온에서 3시간 더 교반하여 반응을 종결하였다.

[0045] 상기 반응액을 200mL의 디에틸에테르로 희석한 다음에 감압장치를 이용하여 여과한 후, 2N 염산 수용액, 포화탄산나트륨 수용액 및 포화식염수로 차례로 세척하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한다. 무수황산마그네슘을 감압여과장치를 이용하여 제거하고, 유기층을 농축한 후 실리카겔 컬럼(디에틸에테르/헥산=2/98)을 이용하여 정제하여 투명한 액체화합물인 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트을 얻었다.

[0046] 이렇게 제조된 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트는 1.36g(수율:69.4%)이었다.

[0047] 실시예 3

[0048] (E)-2-헥센산 1.14g과 (E)-2-헥센올 2.0g을 반응용기에 넣고, 디클로로메탄 40ml로 녹인 후, 0℃로 냉각한다. 여기에, DMAP 0.12g을 첨가하고, DCC 2.27g을 녹인 디클로로메탄 20mL를 천천히 적가한 후, 동일 온도에서 1시간 동안 교반하고, 실온에서 18시간 더 교반하여 반응을 종결하였다.

[0049] 상기 반응액을 200mL의 디에틸에테르로 희석한 다음에 감압장치를 이용하여 여과한 후, 2N 염산 수용액, 포화탄산나트륨 수용액 및 포화식염수로 차례로 세척하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한다. 무수황산마그네슘을 감압여과장치를 이용하여 제거하고, 유기층을 농축한 후 실리카겔 컬럼(디에틸 에테르/헥산=2/98)을 이용하여 정제하여 투명한 액체화합물인 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트을 얻었다.

[0050] 이렇게 제조된 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트는 1.52g(수율:77.7%)이었다.

[0051] 실시예 4

[0052] (E)-2-헥센산 1.14g과 (E)-2-헥센올 2.0g을 반응용기에 넣고, 디에틸에테르 40ml로 녹인 후, 0℃로 냉각한다. 여기에, DMAP 0.12g을 첨가하고, DCC 2.27g을 녹인 디클로로메탄 20mL를 천천히 적가한 후, 동일 온도에서 1시간 동안 교반하고, 실온에서 3시간 더 교반하여 반응을 종결하였다.

[0053] 상기 반응액을 200mL의 디에틸에테르로 희석한 다음에 감압장치를 이용하여 여과한 후, 2N 염산 수용액, 포화탄산나트륨 수용액 및 포화식염수로 차례로 세척하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한다. 무수황산마그네슘을 감압여과장치를 이용하여 제거하고, 유기층을 농축한 후 실리카겔 컬럼(디에틸 에테르/헥산=2/98)을 이용하여 정제하여 투명한 액체화합물인 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트을 얻었다.

[0054] 이렇게 제조된 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트는 1.13g(수율:57.7%)이었다.

[0055] 실시예 5

[0056] (E)-2-헥센산 1.14g과 (E)-2-헥센올 2.0g을 반응용기에 넣고, 톨루엔 40ml로 녹인 후, 0℃로 냉각한다. 여기에, DMAP 0.12g을 첨가하고, DCC 2.27g을 녹인 디클로로메탄 20mL를 천천히 적가한 후, 동일 온도에서 1시간 동안 교반하고, 실온에서 3시간 더 교반하여 반응을 종결하였다.

[0057] 상기 반응액을 200mL의 디에틸에테르로 희석한 다음에 감압장치를 이용하여 여과한 후, 2N 염산 수용액, 포화탄산나트륨 수용액 및 포화식염수로 차례로 세척하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한다. 무수황산마그네슘을 감압여과장치를 이용하여 제거하고, 유기층을 농축한 후 실리카겔 컬럼(디에틸 에테르/헥산=2/98)을 이용하여 정제하여 투명한 액체화합물인 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트을 얻었다.

[0058] 이렇게 제조된 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트는 1.52g(수율:77.6%)이었다.

[0059] 실시예 6

[0060] (E)-2-헥센산 1.14g과 (E)-2-헥센올 1.5g을 반응용기에 넣고, 톨루엔 40ml로 녹인 후, 0℃로 냉각한다. 여기에, DMAP 0.12g을 첨가하고, DCC 3.09g을 녹인 디클로로메탄 20mL를 천천히 적가한 후, 동일 온도에서 1시간 동안 교반하고, 실온에서 3시간 더 교반하여 반응을 종결하였다.

[0061] 상기 반응액을 200mL의 디에틸에테르로 희석한 다음에 감압장치를 이용하여 여과한 후, 2N 염산 수용액, 포화 탄산나트륨 수용액 및 포화식염수로 차례로 세척하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한다. 무수황산마그네슘을 감압여과장치를 이용하여 제거하고, 유기층을 농축한 후 실리카겔 컬럼(디에틸 에테르/헥산=2/98)을 이용하여 정제하여 투명한 액체화합물인 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트을 얻었다.

[0062] 이렇게 제조된 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트는 1.51g(수율:77.0%)이었다.

[0063] 실시예 7

[0064] (Z)-3-헥센산 1.14g과 (E)-2-헥센올 1.5g을 반응용기에 넣고, 디클로로메탄 40ml로 녹인 후, 0℃로 냉각한다. 여기에, DMAP 0.12g을 첨가하고, DCC 2.27g을 녹인 디클로로메탄 20mL를 천천히 적가한 후, 동일 온도에서 1시간 동안 교반하고, 실온에서 3시간 더 교반하여 반응을 종결하였다.

[0065] 상기 반응액을 200mL의 디에틸에테르로 희석한 다음에 감압장치를 이용하여 여과한 후, 2N 염산 수용액, 포화 탄산나트륨 수용액 및 포화식염수로 차례로 세척하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한다. 무수황산마그네슘을 감압여과장치를 이용하여 제거하고, 유기층을 농축한 후 실리카겔 컬럼(디에틸 에테르/헥산=2/98)을 이용하여 정제하여 투명한 액체화합물인 (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트를 얻었다.

[0066] 이렇게 제조된 (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트는 1.76g(수율:89.9%)이었다.

[0067] 비교예 1

[0068] (E)-2-헥센산 2.28g을 반응용기에 넣고, 질소기류를 충진시킨 후, 여기에 디클로로메탄 20ml를 넣고 0℃에서 oxalyl chloride 3.81g을 넣고 4시간 동안 실온에서 교반시켰다. 용매를 감압농축한 후 감압증류(65~67℃, 20mmHg)하여 (E)-2-헥세노일 클로라이드 2.0g을 제조하였다.

[0069] 다른 반응용기에 무수 디클로로메탄 30ml와 (E)-2-헥센올 1.27g을 넣고, 0℃에서 피리딘 7.6ml과 DMAP 120mg을 넣고, 10분 후에 상기 (E)-2-헥세노일 클로라이드 2.0g을 천천히 넣어주었다. 실온에서 4시간 동안 교반하여 반응을 종결하였다.

[0070] 상기 반응액을 200mL의 디에틸에테르로 희석한 다음, 2N 염산 수용액, 포화 탄산나트륨 수용액 및 포화식염수로 차례로 세척하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한다. 무수황산마그네슘을 감압여과장치를 이용하여 제거하고, 걸러진 용액을 회전식 감압농축기로 감압농축시켰다. 농축 후 잔여물은 감압증류(150-152℃, 15mmHg)를 실시하여 투명한 액체화합물인 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트를 얻었다.

[0071] 이렇게 제조된 (E)-2-헥센닐 (E)-2-헥세노에이트는 1.70g(수율: 51.9%)이었다.

[0072] 비교예 2

[0073] (Z)-3-헥센산 2.28g을 반응용기에 넣고, 질소기류를 충진시킨 후, 반응용기에 디클로로메탄 20ml를 넣고 실온에서 oxalyl chloride 3.81g을 넣고 4시간 동안 실온에서 교반시켰다. 용매를 감압농축한 후 감압증류(65~67℃, 20mmHg)하여 (Z)-3-헥세노일 클로라이드 1.70g을 제조하였다.

[0074] 다른 반응용기에 무수 디클로로메탄 30ml와 (E)-2-헥센올 1.07g을 넣고, 0℃에서 피리딘 1.02ml와 DMAP 100mg을 넣고, 10분 후에 (E)-2-헥세노일 클로라이드 1.70g을 천천히 넣어주었다. 실온에서 4시간 동안 교반하여 반응을 종결하였다.

[0075] 상기 반응액을 200mL의 디에틸에테르로 희석한 다음, 2N 염산 수용액, 포화 탄산나트륨 수용액 및 포화식염수로 차례로 세척하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한다. 무수황산마그네슘을 감압여과장치를 이용하여 제거하고, 걸러진 용액을 회전식 감압농축기로 감압농축시켰다. 농축 후 잔여물은 감압증류(164-166℃, 78mmHg)를 실시하여 투명한 액체화합물인 (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트를 얻었다.

[0076] 이렇게 제조된 (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트는 2.10g(수율: 63.0%)이었다.

[0077] 하기의 표 1에 실시예 및 비교예의 반응조건 및 수율을 나타내었다.

표 1

[0078]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	비교예1	비교예2
hexenol	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	0.6	0.5
DCC	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.5	1.1	0	0
DMAP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.06	0.08
oxalyl chloride	0	0	0	0	0	0	0	1.5	1.5
pyridine	1.0	0	0	0	0	0	0	0.7	0.6
용매	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	diethyl ether	toluene	toluene	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2
반응시간	4시간	4시간	19시간	4시간	4시간	4시간	4시간	9시간	9시간
반응온도(℃)	실온	실온	실온	실온	실온	실온	실온	실온	실온
수율(%)	77.3	69.4	77.7	57.7	77.6	77.0	89.8	51.9	63.0

[0079] * 상기 표 1에 기재된 수치들은 헥센산 1몰에 대한 몰수로 환산한 값임.

[0080] 상기 표 1을 통하여, 본 발명에 의하여 1단계 반응만으로 제조된 실시예들의 경우 2단계 제조방식으로 부식성이 강한 옥살산클로라이드를 사용하고 있는 비교예들에 비하여 우수한 수율을 나타내고 있으며, 실시예 3을 제외하고는 반응시간 또한 비교예에 비하여 현저히 줄어들었음을 알 수 있다. 특히, (E)-2-헥센닐 (Z)-3-헥세노에이트을 제조하는 실시예 7의 경우 동일 성분을 비교예 2에 비하여 수율 면에서도 월등함을 알 수 있다.

[0081] 이상, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.