



ESPAÑA

que figura en el pre-
sunto documento y según el con-
tenido de la Memoria a. J. J. J.

| | | |
|-----------------------|--------------|-------|
| NUMERO | 468825 | 10 A1 |
| FECHA DE PRESENTACION | 14 ABR. 1978 | |

PATENTE DE INVENCION

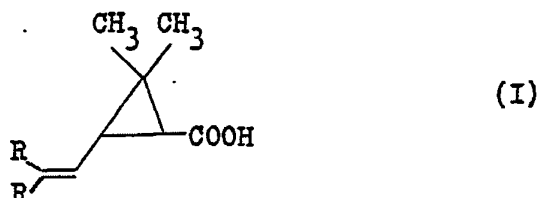
| | | |
|--|---------------------------------------|---|
| 50 PRIORIDADES: | | |
| 51 NUMERO | 52 FECHA | 53 PAIS |
| P 27 16 898.5 | 16 de abril de 1.977 | Alemania. |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | CoYC | |
| 54 TITULO DE LA INVENCION | | |
| PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE LOS ESTEREOISOMEROS DE ACIDOS VINILCICLOPROPANCARBOXILICOS SUSTITUIDOS. | | |
| 71 SOLICITANTE (ES) | | |
| BAYER AKTIENGESELLSCHAFT. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana. | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | |
| Klaus Naumann. | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| | | |
| 74 REPRESENTANTE | | |
| GOMEZ ACEBO. | | |

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la separación de ácidos vinilciclopropanocarboxílicos sustituidos, conocidos, en sus esteroisómeros.

5 Ya es conocido que las mezclas de los ácidos ciclopropanocarboxílicos cis- o bien trans-sustituidos, esteroisómeros, se pueden separar por cristalización fraccionada (Coll. Czech. Chem. Commun. 24, 2230 (1959) Pestic. Sci. 1971, 245; Pestic. Sci. 1974, 791; Dos 2.439. 177). Este procedimiento es sin embargo lento y tiene muchas pérdidas. Para obtener
10 mayores cantidades de trans- o cis- isómeros puros este procedimiento no es adecuado.

Se ha descubierto ahora que los esteroisómeros de los ácidos vinilciclopropanocarboxílicos sustituidos, de fórmula general (I)

15



donde R significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o halógeno, donde la posición de los sustituyentes en el anillo es cis- o trans- entre sí, y las moléculas también se pueden presentar en la forma ópticamente activa, se pueden separar
20 en forma sencilla si los ácidos libres se someten a una destilación fraccionada y las fracciones se purifican por recristalización.

Se ha de considerar como destacadamente sorprendente que según el procedimiento de la presente invención se
25 logre la separación del ácido cis-isómero del ácido trans-isómero ya que como componente de punto de ebullición más bajo el ácido cis pasa primeramente en forma más enriquecida y en la

cristalización se puede obtener en forma pura más fácilmente como compuesto de más difícil disolución a pesar de que en la literatura arriba citada siempre se acentúa que el ácido cis es el isómero más fácilmente soluble.

5 Asímismo es sorprendente que sea posible una separación de los cis/trans-isómeros en forma sencilla por destilación ya que según el actual estado de la técnica es conocido que los ácidos vinilciclopropan carboxílicos sustituidos son térmicamente inestables. El procedimiento de la presente
10 invención muestra una serie de ventajas. Así los cis-isómeros que se encuentran ocasionalmente solo en cantidades subordinadas en una mezcla cis-trans- se pueden separar de la cantidad principal de los demás isómeros lo que puede servir tanto para la purificación como también para fines de enriquecimiento. Además, el procedimiento de la presente invención es adecuado,
15 para la obtención de grandes cantidades de isómero en cada caso y se puede realizar en forma continua.

Por la fórmula (I) están definidos en forma general los ácidos vinilciclopropan carboxílicos sustituidos que
20 se pueden separar en sus isómeros. Preferentemente R significa metilo, cloro y/o bromo.

Como ejemplo de los compuesto separables en los esteroisómeros según el procedimiento de la presente invención sean mencionados en detalle:

25 ácido 2-(2,2-diclorovinil)-3,3-dimetil-ciclopropan carboxílico
ácido 2-(2,2-dibromovinil)-3,3-dimetil-ciclopropan carboxílico
ácido 2-(2-metilbuten-1-il)-3,3-dimetil-ciclopropan carboxílico

Las mezclas de isómeros de los ácidos vinilciclopropan carboxílicos sustituidos de fórmula general (I), empleados como producto de partida son conocidos (Coll. Czech. Chem.
30

Commun. 24.2230 (1959); DOS 2.615.159; J. Arg. Chem. Food Chem. 21,767 (1973); Brit. Pat. 1.446.304; Pestic. Sci. 1971, 245; Pestic. Sci 1974, 537; Brit. Pat. 1.413.491; J. Chem. Soc. 1945, 285; DOS 2.432.951; J. org. Chem. 17, 381 (1952), DOS 2.439.177).

5

10

15

20

En la realización del procedimiento de purificación de la presente invención se destilan primeramente según la práctica usual la mezcla de isómeros en vacío a través de una columna de buena separación para obtener un producto previo que contenga un alto porcentaje de cis-isómero. Este producto previo se recoge en un disolvente. Al enfriar cristaliza aquí el cis-isómero puro en exceso mientras las partes trans se mantienen en solución junto con una cantidad equimolar de cis-isómero. Este descubrimiento está en oposición a las enseñanzas de la publicación DOS 2.439.177, en la que se afirma que el compuesto cis es más fácilmente soluble en un disolvente tal como hexano, mientras el compuesto trans por el contrario sea el de más difícil solubilidad. Según nuestro descubrimiento cristaliza primeramente aquel ácido en la solución que se encuentra en exceso, queda como proporción más fácilmente soluble entonces en cada caso una mezcla 1:1 de los cis- y trans-isómeros en la solución.

25

El ácido cis cristalizado en la forma descrita se separa. El filtrado se concentra y nuevamente se conduce a la destilación donde de nuevo se separa por destilación solo un producto previo fuertemente enriquecido en cis-isómeros. Del residuo de la destilación efectuada parcialmente se obtiene, después de recrystalizar una vez el ácido trans puro.

30

Según una forma de ejecución especial se puede desarrollar todo el procedimiento en forma continua mezclando

los productos previos extraídos en caso dado barométricamente de la destilación en vacío inmediatamente con un disolvente, se separa el cis-isómero en un recorrido de enfriamiento, la lejía madre se concentra, alimentándose nuevo disolvente al destilado y el residuo que queda se alimenta de nuevo a la destilación. Este ciclo se repite hasta la separación total del cis-isómero. A continuación se sobredestila el trans-isómero para su purificación. De esta manera se logra la separación total de los isómeros, sin pérdidas, también en gran escala.

La destilación se efectúa a temperaturas entre 100 y 200°C, preferentemente entre 120 y 160°C.

La destilación se realiza a una presión entre 10^{-3} torr y 10 torr, preferentemente 10^{-2} y 2 torr. Para la destilación se emplean columnas de buena separación tales como columnas de banda giratoria, de fondos de campana, columnas de vigreux y de cuerpos de relleno, preferentemente columnas de cuerpos de relleno o de fondos de campana.

La destilación se realiza a una velocidad tal de manera que los ácidos vinilciclopropanocarboxílicos sustituidos a destilar no se expongan más de 10-15 horas, preferentemente 12-13 horas a la temperatura del pie de la columna.

Como disolvente para la recristalización del destilado son adecuados los disolventes apolares tales como alcanos con hasta 8 átomos de carbono, éter de petróleo o ciclohexano, además, los halogenoalcanos, tales como tetraclorometano, clorofluoretano, pero también los disolventes fuertemente polares, tales como alcohol acuoso, cetonas o éteres.

Los ácidos vinilciclopropanocarboxílicos sustituidos esteroisómeros de fórmula (I) obtenido según el procedimiento

to de la presente invención se emplean para la obtención de insecticidas de alta eficacia.

Los ejemplos a continuación ilustran el procedimiento de la presente invención sin limitación respecto al margen de su aplicación:

EJEMPLO 1.-

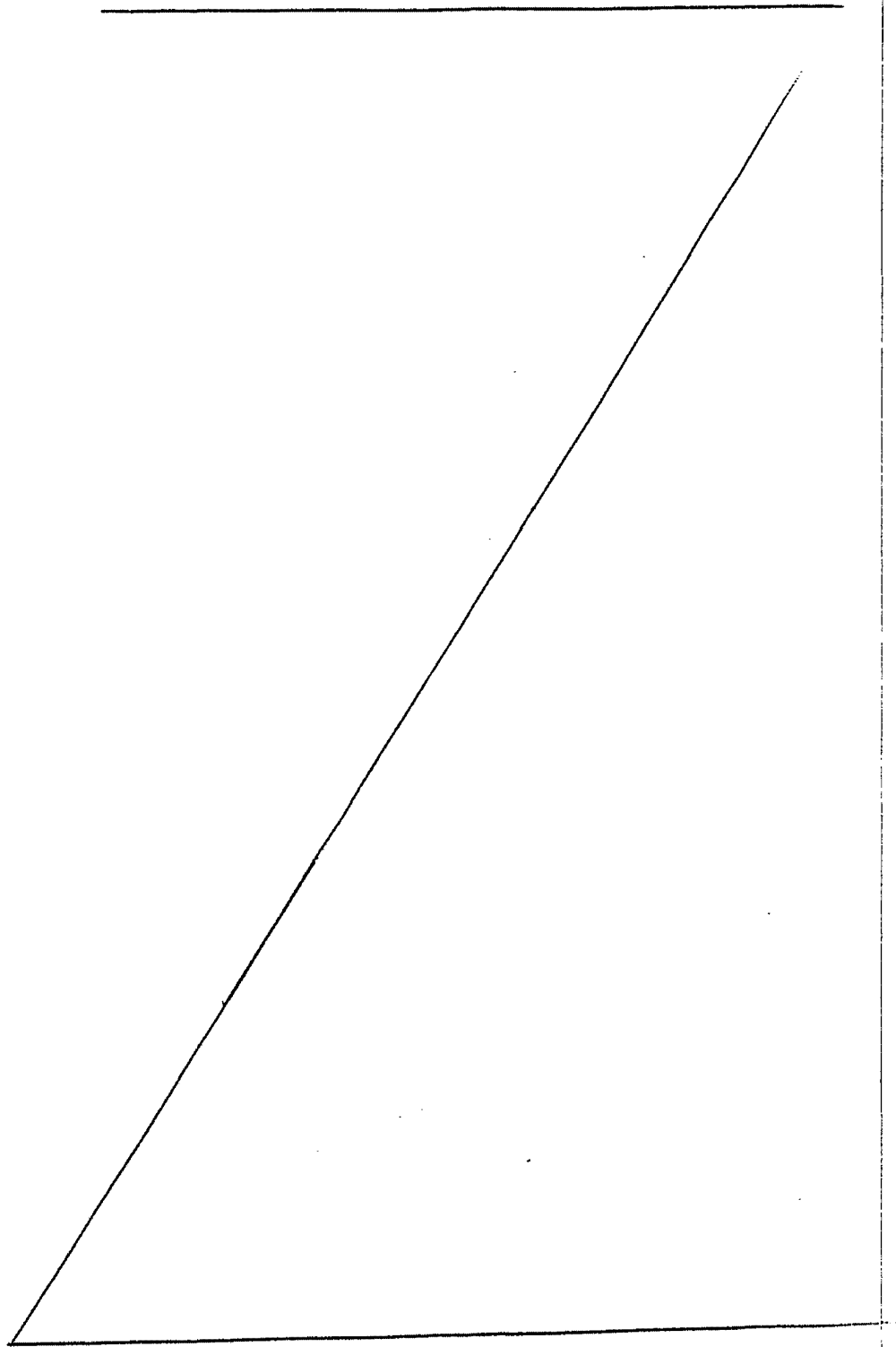
1 mol de la mezcla de isómeros de ácido 2-(2,2-diclorovinil)-3,3-dimetilciclopropanocarboxílico (proporción cis/trans = 40/60) se fracciona lentamente a través de una columna de cuerpos de relleno de dos metros que se ha llenado con anillos de Raschig de vidrio, a una presión de 0,5 torr. Las partes que se obtienen a 142° se vuelven rápidamente sólidas y demuestran ser el ácido cis puro. La fracción 143 hasta 152° C da, después de recoger en éter de petróleo y cristalizar a 0°C asimismo cis-isómero puro que se separa por filtración. La lejía madre concentrada se vuelve a alimentar a la destilación. En total se puede preparar así en forma sencilla toda la parte cis. Del residuo de destilación de la destilación no terminada se obtiene, después de recrystalizar en éter de petróleo, el ácido trans puro, tal y como se puede demostrar según el espectro RMN.

EJEMPLO 2.-

Un mol de la mezcla de isómeros de ácido 2-(2,2-dibromovinil)-3,3-dimetilciclopropanocarboxílico (proporción cis/trans = 15/85) se destila como arriba descrito a 10⁻² torr. La fracción hasta 150°C se recrystalizó como arriba el éter de petróleo para obtener el ácido cis.

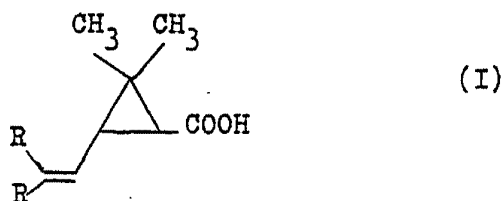
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas

son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la separación de los esteroisómeros de ácidos vinilciclopropanocarboxílicos sustituidos de fórmula general (I)



5

10

donde R significa alquilo con 1 - 4 átomos de carbono y/o halógeno, la posición de los sustituyentes en el anillo ciclopropano es cis o trans entre sí y las moléculas también se pueden presentar en forma ópticamente activa, caracterizado porque el ácido libre se somete a una destilación fraccionada y las distintas fracciones se purifican por recristalización.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento se realiza en forma continua.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la destilación se efectúa a temperaturas entre 100 y 200°C y presiones entre 10⁻³ y 2 torr.

20

4.- Procedimiento para la separación de los esteroisómeros de ácidos vinilciclopropanocarboxílicos sustituidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 ABR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
P. p. Firmado: J. Suarez Diaz

