

(19) HU

MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 187 301

A bejelentés napja: (22) 80. 07. 10.

(21) 1724/80

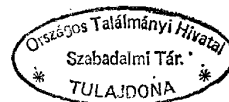
A bejelentés elsőbbsége: (33) DE: (32) 79. 07. 13. (31) (P 29 28 406.8)

A közzététel napja: (41) (42) 1983. 10. 28.

Megjelent: (45) 1987. 09. 29. —

Nemzetközi  
osztályjelzet:  
(51) NSZO,

C 07 C 35/12;  
61/04;  
69/74



Feltaláló(k): (72)

dr. NAUMANN Klaus, vegyész, Köln, dr. RAUCHSCHWALBE  
Rudolf, vegyész, Wuppertal, DE

Szabadalmaz: (73)

Bayer AG., Leverkusen, DE

(54)

ELJÁRÁS 3-(2,2-DIKLÓR-, ILLETŐLEG  
-DIBRÓM-VINIL)-2,2-DIMETIL-CIKLOPROPÁNKARBONSÁVAK ENANTIOMERJEINEK  
MENTIL-ÉSZTEREKEN ÁT TÖRTÉNŐ SZÉTVÁLASZTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás 3-(2,2-diklór-, illetőleg -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavak enantiomerjeinek mentil-észtereken át történő szétválasztására. A találmány szerinti eljárásra jellemző, hogy 3-(2,2-diklór-, illetőleg -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav kloridjának vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterének IRS-cisz- vagy IRS-transz- vagy IRS-cisz/transz-elegyét d-, illetve l-mentollal reagáltatják és a képződött mentil-észterek közül a nehezebben oldódót szerves oldószerekből elválasztják, adott esetben az anyalúgot fotoizomerizálják és további észtert izolálnak, majd az elválasztott észterből elszappanosítással a savat felszabadítják.

A találmány tárgya eljárás 3-(2,2-diklór-, illetőleg dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavak enantiomerjeinek mentil-észtereken át történő szétválasztására.

Az 1R(1S-cisz-, 1R/1S-transz-, (1R)-cisz-, (1S)-cisz-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav (permetrinsav) 1-mentil-észterei ismertek (J. Agric. Food. Chem. vol. 24, No. 2, 1976, p. 270). Az említett észtereket 1-mentol és a savklorid megfelelő izomerjének, illetve izomerelegyének reagáltatása útján állítják elő. A vegyületeket a permetrinsav cisz-transz-epimerizálásának tanulmányozása céljából állították elő. Az előállított vegyületek esetleges gyakorlati alkalmazására, a permetrinsav többi mentil-észter-izomerjeinek előállítására, alkalmazására az irodalomban nem találtunk utalást.

Az R, illetve S betű az említett karbonsavak királis szénatomjának abszolút konfigurációját jelenti. Az 1R-formák a (+)-enantiomereknek, az 1RS-formák a racémátoknak felelnek meg.

A találmány szerinti eljárással az alábbi savak választhatók szét: 1RS-cisz-, 1RS-transz-, 1R-cisz/transz-, 1S-cisz/transz-, 1RS-cisz-transz-, 1R-cisz, 1S-cisz-, 1R-transz-, 1S-transz-3-(2,2-diklór- illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav, továbbá 1RS-cisz-, 1RS-transz-, 1RS-cisz/transz-, 1R-cisz-transz-, 1S-cisz/transz-, 1R-cisz-, 1S-cisz-, 1R-transz-, 1S-transz-3-(2,2-dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav, valamint 1S-cisz-transz-, 1R-cisz/transz-, 1R-transz-, 1S-transz-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav.

Az eljárásra jellemző, hogy 3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav kloridjának vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterének 1RS-cisz- vagy 1RS-transz- vagy 1RS-cisz/transz-elegyét 30-150 °C-on d-, illetve l-mentollal reagáltatjuk majd az elegyet +20 °C és -60 °C közötti hőfokra hűtjük és a képződött mentil-észterek közül a nehezebben oldódót a szerves oldószerekből elválasztjuk, adott esetben az anyalúgot ultraibolya fénnel fotoizomerizáljuk és további észtert izolálunk, majd az elválasztott észterből elszappanosítással a savat felszabadítjuk.

Az 1R-cisz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztása céljából az 1RS-cisz-savak kloridjai vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterei elegyét d-mentollal reagáltatjuk, az 1R-cisz-sav szerves oldószerekben nehezebben oldódó d-mentil-észtert elválasztjuk és az észtert elszappanosítva az 1R-cisz-savat felszabadítjuk.

Az 1S-cisz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztása céljából a megfelelő 1RS-cisz-savak elegyéből indulunk ki. A savak kloridjai vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterei elegyét l-mentollal reagáltatjuk, az 1S-cisz-sav szerves oldószerekben nehezebben oldódó l-mentil-észtert elválasztjuk és az észtert elszappanosítva az 1S-cisz-savat felszabadítjuk.

Az 1R-transz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztására a megfelelő 1R/S-transz-savak elegyéből

vagy a megfelelő 1R/S-cisz/transz-savak elegyéből indulunk ki. A savak vagy kloridjai vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterei elegyét d-mentollal reagáltatjuk, az 1R-transz-sav szerves oldószerekben nehezebben oldódó d-mentil-észtert elválasztjuk és az észtert elszappanosítva az 1R-transz-savat felszabadítjuk.

Az 1R-cisz/transz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztása céljából a megfelelő 1R/S-cisz/transz-savak elegyéből indulunk ki. Az eljárásra jellemző, hogy a savak kloridjai vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterei elegyét d-mentollal reagáltatjuk, az 1R-cisz/transz-sav ligroinban nehezebben oldódó d-mentil-észtert elválasztjuk és az észtert elszappanosítva az 1R-cisz/transz-savakat felszabadítjuk.

Az 1S-transz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztása céljából a megfelelő 1RS-transz-savak elegyéből vagy a megfelelő 1RS-cisz/transz-savak elegyéből indulunk ki. Az eljárásra jellemző, hogy a savak kloridjai vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterei elegyét l-mentollal reagáltatjuk, az S-transz-sav szerves oldószerekben nehezebben oldódó l-mentil-észtert elkülönítjük, és a könnyebben oldódó észtereket elszappanosítva az 1S-transz-savat már alig tartalmazó sav-elegyet felszabadítjuk.

Az 1R-cisz/transz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztása céljából a megfelelő 1R/S-cisz/transz-savak elegyéből indulunk ki. Az eljárásra jellemző, hogy a savak kloridjai vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterei elegyét l-mentollal reagáltatjuk, az 1S-cisz/transz-sav ligroinban nehezebben oldódó l-mentil-észtert elválasztjuk és a könnyen oldódó észter elszappanosításával az 1R-cisz/transz-savat felszabadítjuk.

A találmány szerint a mentil-észterek tehát a 3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavak enantiomerjeinek könnyen kivitelezhető szétválasztására használhatók fel. Ez meglepő, tekintettel arra, hogy a 3-(2-metilpropen-1-il)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav nem bontható enantiomerjeire a megfelelő mentil-észterein keresztül.

A fenti savak enantiomerjeinek szétválasztása eddig frakcionált kicsapás útján vagy a szabad savak optikailag aktív aminokkal alkotott diaszte-reomer sóinak kristályosításával történt (Derwent Basic Abstr. Journal 45 194 W/27, 21 671 W/13, 13 445 W/08; 2 549 177. sz. NSZK-beli közrebocsátási irat; 1 536 468 sz. francia szabadalmi leírás). Ezek az eljárások azonban ipari mértékben körülményesek, főleg a sok kristályosító lépés miatt. A kívánt enantiomer hozama többnyire nem kielégítő. A szükséges optikailag aktív aminok, nagyobb mennyiségekben, nem könnyen hozzáférhető anyagok.

A fenti savak enantiomerjeinek mentil-észtereken át történő szétválasztása több szempontból előnyös: az eljárás kevés kristályosító lépéssel nagy hozammal eredményezi az optikailag tiszta vegyületeket. Előnyös továbbá az olcsó optikailag tiszta

1-, illetve d-mentol alkalmazása: a mentol könnyen visszanyerhető. Az eddig csak nehezen előállítható optikailag tiszta 1R-cisz-permetrinsav a találmány szerint nagyobb mennyiségben is nyerhető. Különösen előnyös az 1R-transz-, illetve 1S-transz-permetrinsav d-, illetve l-mentil-észterének szelektív elválaszthatósága a megfelelő cisz-konfigurációjú észtereket is tartalmazó elegyből, illetve az 1R-cisz/transz-d-mentil-észterek (illetve 1S-cisz/transz-l-mentil-észterek elválaszthatósága az 1R/S-cisz/transz-d- és l-mentil-észtert tartalmazó racemá-

ból. Az enantiomerek mentil-észtereken keresztül végzett szétválasztása főleg nagyobb mennyiségű tiszta enantiomer gyors kinyerésére alkalmas. Az észterekből a kívánt savat lúgos elszappanosítással felszabadíthatjuk.

A diasztereomer mentil-észterek elegyét azonos vagy többszörös, előnyösen kétszeres mennyiségű szerves oldószerben oldjuk. Oldószerként nem-poláros oldószerek, így legfeljebb 10 szénatomos alkánok, például petroléter, ligroin, mosóbENZIN, vagy erősen poláros oldószerek, így alkoholok, adott esetben vizes alkoholok és ketonok alkalmazhatók.

A nehezebben oldódó enantiomer elválasztását +30 °C és -80 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen +20 °C és -30 °C közötti hőmérsékleten végzzük. Ilyen körülmények között az egyik diasztereomer kristályosodik, amelyet a fenti hőmérsékleten leszivatunk és a teljes optikai tisztaság eléréséig ugyanabból az oldószerből átkristályosítjuk.

Az enantiomer karbonsavakat a mentil-észterek alkálifém-hidroxiddal szerves oldószerben, így alkoholokban végzett elszappanosítása útján felszabadítjuk. Az elszappanosítást a reakció gyorsabb lezajlása érdekében magasabb hőfokon, magasabb forráspontú oldószerben, például glikolban vagy difenil-éterben végezhetjük, de dolgozhatunk alacsony forráspontú oldószerrel, például metanollal nyomás alatt is. Az elszappanosítás során visszanyerjük a mentolt, amely hasonló reakcióban újból felhasználható.

Amennyiben kiindulási anyagként racém cisz-permetrinsav-kloridot és d-mentolt alkalmazunk, az észterezést az A) reakcióvázzal írhatjuk le.

A cisz- és transz-permetrinsav d-mentil-észtereinek a négy diasztereomert tartalmazó elegyből az 1R-transz-sav észterét szelektív módon magas hozammal kristályos alakban úgy nyerhetjük, hogy a nehezebben oldódó észter kiszűrése után az anyalúghoz kismennyiségű fotoszenzibilizátort, például ciklohexanont adunk, majd a folyadékot ultraibolya fényforrással, -70 °C és +100 °C közötti hőmérsékleten addig sugározzuk be, (3 657 086. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, 2 628 447 sz. NSZK-beli közrebocsátási irat), míg a fajlagos forgató képesség többé nem változik. Ilyen módon az észter savrészében izomerizált cisz/transz-racemátból lehűtésekor újból az 1R-transz-észter kristályosodik ki. Ezt követően az anyalúgot újból fotoizomerizáljuk. Ily módon végül az eredetileg racém cisz/transz-sav összes d-mentil-észter-elegyből az 1R-transz-észtert képezzük.

Amennyiben a racém cisz/transz-permetrinsav-

nak a természetben előforduló l-mentollal alkotott észtereit alkalmazzuk, az 1S-transz-sav nehezen oldódó észterének elválasztása, majd az anyalúghoz lévő könnyebben oldódó észter elszappanosítása útján olyan permetrinsavat kapunk, amely 1S-transz-savat már csak nyomokban tartalmazza.

A leírt módon előállított tiszta, optikailag aktív 1R- vagy 1S-konfigurációjú ciklopropánkarbonsavak erősen inszekticid hatású, piretroid-típusú vegyületek előállításában használhatók fel.

A találmányt az alábbi példákkal közelebbről megvilágítjuk.

A fentiek alapján a következő mentil-észtereket állítjuk elő:

A) 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav

| Észter                                         | fizikai tulajdonság                                     |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| (±) (1R) cisz-sav-d-mentil-észter-elegy        | Op. 96 °C                                               |
| (±) (1R) transz-sav-d-mentil-észter elegy      | Op. 101 °C                                              |
| (±) (1R) cisz/transz-sav-d-mentil-észter-elegy | Fp = 130-140 °C) 0,1 Hgmm                               |
| (±) (1R) cisz-sav-d-mentil-észter              | Op. 96 °C<br>[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +73,6°    |
| (-) - (1S)-cisz-sav-d-mentil-észter            | Op.: 57 °C                                              |
| (+) - (1R)-transz-sav-d-mentil-észter          | Op.: 104 °C.<br>[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = +69,8° |
| (-) - (1S)-transz-sav-d-mentil-észter          |                                                         |
| (+) - (1S)-transz-sav-l-mentil-észter          |                                                         |
| (-) - (1S)-transz-sav-l-mentil-észter          | Op.: 104 °C<br>[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = -69,3°  |

B) 3-(2,2-dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav

| Észter                                     | fizikai tulajdonságok        |
|--------------------------------------------|------------------------------|
| (±) - (1R)-cisz/transz-sav-d-mentil-észter |                              |
| (±) - (1R)-cisz/transz-sav-l-mentil-észter |                              |
| (±) - (1R)-cisz-sav-d-mentil-észter        |                              |
| (±) - (1R)-cisz-sav-l-mentil-észter        |                              |
| (±) - (1R)-transz-sav-d-mentil-észter      | Fp.: 160-170 °C/<br>0,1 Hgmm |
| (±) - (1R)-transz-sav-l-mentil-észter      |                              |
| (+) - (1R)-cisz-sav-d-mentil-észter        |                              |
| (+) - (1R)-cisz-sav-l-mentil-észter        |                              |
| (-) - (1S)-cisz-sav-d-mentil-észter        |                              |
| (-) - (1S)-cisz-sav-l-mentil-észter        |                              |

## 5. példa

|                                       |                                                                                          |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| (+) - (1R)-transz-sav-d-mentil-észter | Fp.: 107 °C<br>[ $\alpha$ ] <sub>20</sub> <sup>D</sup> : + 42,1°<br>(CHCl <sub>3</sub> ) |
| (+) - (1R)-transz-sav-l-mentil-észter |                                                                                          |
| (-) - (1S)-transz-sav-d-mentil-észter |                                                                                          |
| (-) - (1S)-transz-sav-l-mentil-észter | Fp.: 107 °C<br>[ $\alpha$ ] <sub>20</sub> <sup>D</sup> : - 42,1°<br>(CHCl <sub>3</sub> ) |

## 1. példa

1,0 mól d-mentol ([ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> + 47,9 /etanol/) és 1,0 mól trietil-amin 0,7 liter petroléterrel készített elegyéhez 1,0 mól (+)-cisz-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-kloridot csepegtetünk. Az elegyet addig forraljuk, míg a savklorid elfogyott. Utána az elegyet vízzel, majd híg kénsavoldattal kirázzuk, szárítjuk és -10 °C-ra lehűtjük. Kis idő múlva az 1R-cisz-sav-d-mentil-észtere kristályosodik. A terméket kétszeres mennyiségű petroléterből átkristályosítjuk. Hozam: 90%, Op. 96 °C, [ $\alpha$ ]<sub>10</sub><sup>D</sup> + 73,6° (c = 1, kloroform).

A kapott észtert 1 mól kálium-hidroxiddal 1 liter metanolban 120 °C-on autoklávban 6 órán keresztül elszappanosítjuk. A metanolt kolonnában ledesztilláljuk és a maradékot víz és petroléter keverékével extraháljuk. A szerves fázisban összegyűlik a visszanyert d-mentol. A vizes fázist megsavanyítjuk, majd petroléterrel extraháljuk. Az oldószer eltávolítása után kapott (+)-cisz-sav fajlagos forgató képessége: [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> + 27,7° (kloroform). A savból előállított savklorid adatai: Fp. 68 °C/0,01 Hgmm, [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> + 17,0° (kloroform).

## 2. példa

Az 1. példában leírtak szerint, de l-mentolt alkalmazva az optikailag tiszta (-)-cisz-savat állítjuk elő. [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> = - 27,7° (CHCl<sub>3</sub>)

## 3. példa

Az 1. példa szerint (±)-transz-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-kloridból és d-mentolból a (+)-transz-savat állítjuk elő. [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> + 36° (kloroform). A (+)-transz-sav d-mentilésztere 92 °C-on olvad; [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> + 69,5° (c = 1, kloroform).

## 4. példa

A 3. példa szerint kapott anyalúgot az 1. példában leírt módon elszappanosítjuk. Petroléterből átkristályosítva és a racém, nehezen oldódó részeket elválasztva optikailag tiszta (-)-transz-savat kapunk. [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> - 36,0° (kloroform). A sav NMR-színképe egyezik az irodalmi adatokkal.

Az 1. példában leírt módon (+)-cisz/transz-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-kloridot és d-mentolt reagáltatjuk. A 95%-os hozammal kapott diasztereomer-elegy forráspontja: 120-130 °C/0,1 Hgmm. Kétszeres mennyiségű petroléterből - 20 °C-on lassan kristályosodik a (+)-transz-sav d-mentil-észtere (hozam 84%). A gázkromatográfiai elemzés szerint az észter összetétele az alábbi:

83% 1R-transz-sav mentil-észtere  
7% 1S-transz-sav mentil-észtere  
5,6% 1R-cisz-sav mentil-észtere  
3,4% 1S-cisz-sav mentil-észtere.

Kétszeres átkristályosítás után az 1R-transz-észter-tartalom 94%. Az észtert kálium-hidroxiddal glikolban 120 °C-on 5 órán át elszappanosítva a (+)-transz-savat kapunk. [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> + 34°.

## 6. példa

0,5 mól (±)-cisz/transz-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-kloridot 100 °C-on 0,7 mól l-mentolhoz csepegtetünk. A fejlődő HCl-gázt enyhe nitrogén-árammal eltávolítjuk. Desztillálás után 95%-os hozammal kapjuk az l-mentil-észterek diasztereomer elegyét (Fp.: 120-150 °C/0,1 Hgmm). A leírt módon kristályosítva az anyalúgból 1S-transz-észtert már alig tartalmazó terméket nyerünk, amelyet az 1. példában leírtak szerint elszappanosítunk.

## 7. példa

1 mól (±)-cisz/transz-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-etil-észter (cisz: transz = 40:60) és 1,5 mól d-mentol 40 ml metanolal készített elegyéhez 5 g titán-tetraetilátot adunk. Az elegyet melegítjük, amikor is a metanol egy része távozik. A reakcióelegyet 6 órán át 150 °C-on tartjuk, utána lassan 20 ml vízmentes toluolt, ezt követően még további 300 ml toluolt cseppenként adunk hozzá, ugyanakkor 150 °C belső hőmérsékleten le is desztillálunk toluolt. Az elegyet 0,1 Hgmm nyomáson desztilláljuk, amikor is először a reakcióba nem lépett etil-észter és a mentol távozik. Az 56%-os konverzióra vonatkoztatva a mentil-észterek hozama majdnem kvantitatív.

Fp.: 120-150 °C/0,1 Hgmm. A kétszeres mennyiségű petroléterrel készített oldatból - 5 °C-on az 1R-transz-észter 85%-os hozammal kristályosodik.

## 8. példa

A 7. példa szerint kapott d-mentil-észter-elegyet kétszeres térfogatú ligroinban oldjuk. 0-10 °C-on 87%-os hozammal olyan mentil-észter-elegy kristályosodik, amely gázkromatográfiai elemzés szerint 40% 1R-cisz- és 60% 1R-transz-észterből áll.

## 9. példa

A 7. példa szerint előállított 1R-transz-észter kristályosodása és elválasztása után maradt anyalúghoz 15 g ciklohexanont adunk és az elegyet 40 °C-on nitrogén-védőatmoszféra alatt nagynyomású higanylámpával besugározzuk. Hat óra elteltével az elegyet -15 °C-ra hűtjük, a kicsapódó további 1R-transz-észtert leszívjuk és a 7. példa szerint kapott kristályokkal együtt -5 °C-on petroléterből átkristályosítjuk. Az anyalúgokat egyesítjük és újból fotoizomerizáljuk.

## 10. példa

Az 1. példa szerint eljárva 1RS-transz-3-(2,2-dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-kloridot 1-mentollal észterezünk. A 73%-os hozamban kapott észter forráspontja: 160 °C/0,1 Hgmm. A petroléteres oldatot -50 °C-ra hűtjük, amikor lassan megindul az 1R-transz-sav észterének kristályosodása. Op.: 107 °C,

$[\alpha]_{20}^D$ : -42,1° (c = 1, kloroform). NMR-színkép: d 6,2 ppm (1), m 4,4-5,0 ppm (1), 0,7-2,3 ppm (26).

## 11. példa

Az 1. példa szerint eljárva -izopropil-p-klórfenil-ecetsav-kloridot 1-mentollal észterezünk. Az 1-mentil-észter forráspontja: 180-190 °C/0,1 Hgmm. Az előző példákban leírt módszer szerint dolgozva egy diasztereomert sem sikerült elválasztani.

## 12. példa

Az 5. példában leírt módon cisz/transz-krizante-moil-kloridot 1-mentollal észterezünk. Az észter forráspontja: 130-140 °C/0,1 Hgmm. Különböző oldószerekkel sem sikerült a diasztereomerek szétválasztása.

## Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás 3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavak enantiomerjeinek mentil-észtereken át történő szétválasztására, *azzal jellemezve*, hogy 3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav kloridjának vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterének 1RS-cisz- vagy 1RS-transz- vagy 1RS-cisz/transz-elegyét 30-150 °C-on d-, illetve 1-mentollal reagáltatjuk majd az elegyet +20 °C és -60 °C közötti hőmérsékletre hűtjük és a képződött mentil-észterek közül a nehezebben oldódót a szerves oldószerekből elválasztjuk, az anyalúgot adott esetben ultrahelyes fénnyel fotoizomerizáljuk és további észtert izolálunk, majd az elválasztott észterből elszappanosítással a savat felszabadítjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás 1R-cisz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztására a megfelelő 1RS-cisz-savak elegyéből, *azzal jellemezve*, hogy a savak

kloridjainak vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterének elegyét d-mentollal reagáltatjuk, az 1R-cisz-sav szerves oldószerekben nehezebben oldódó d-mentil-észterét elválasztjuk és az észtert ismert módon elszappanosítva az 1R-cisz-savat felszabadítjuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás 1S-cisz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztására a megfelelő 1RS-cisz-savak elegyéből, *azzal jellemezve*, hogy a savak kloridjainak vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterének elegyét 1-mentollal reagáltatjuk, az 1S-cisz-sav szerves oldószerekben nehezebben oldódó 1-mentil-észterét elválasztjuk és az észtert ismert módon elszappanosítva az 1S-cisz-savat felszabadítjuk.

4. Az igénypont szerinti eljárás 1R-transz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztására a megfelelő 1RS-transz-savak vagy 1RS-cisz/transz-savak elegyéből, *azzal jellemezve*, hogy a savak kloridjainak vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterének elegyét d-mentollal reagáltatjuk, az 1S-cisz-sav szerves oldószerekben nehezebben oldódó d-mentil-észterét elválasztjuk és az észter elszappanosításával az 1S-cisz-savat felszabadítjuk.

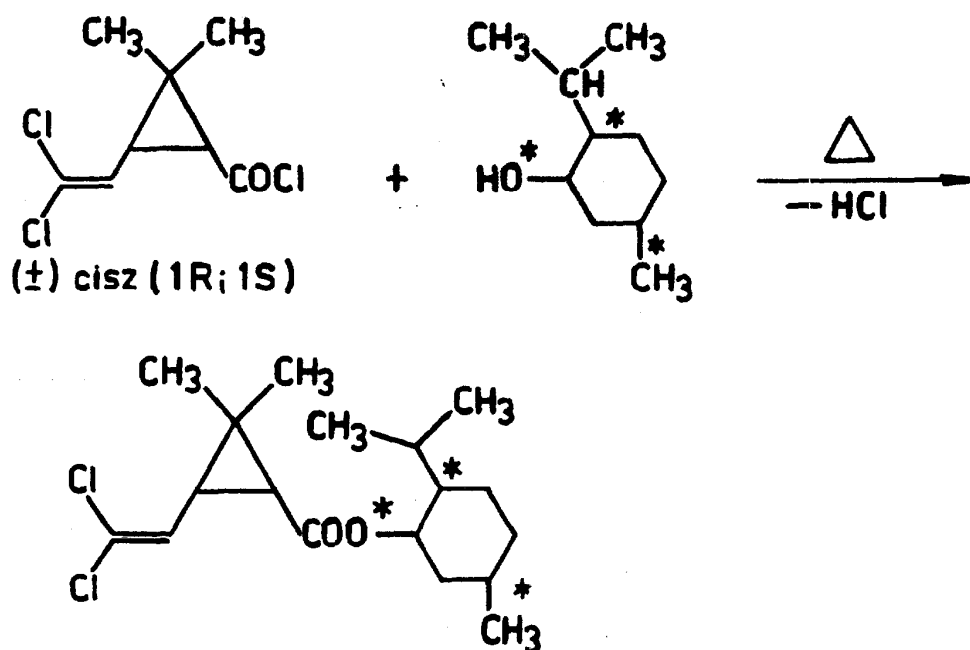
5. Az 1. igénypont szerinti eljárás 1R-transz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztására a megfelelő 1RS-transz-savak vagy 1RS-cisz/transz-savak elegyéből, *azzal jellemezve*, hogy a savak kloridjainak vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterének elegyét d-mentollal reagáltatjuk, az 1R-transz-sav szerves oldószerekben nehezebben oldódó d-mentil-észterét elválasztjuk és az észter elszappanosításával az 1R-transz-savat felszabadítjuk.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás 1R-cisz/transz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztására a megfelelő 1RS-cisz/transz-savak elegyéből, *azzal jellemezve*, hogy a savak kloridjainak vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterének elegyét d-mentollal reagáltatjuk, az 1R-cisz/transz-sav ligrinban nehezebben oldódó d-mentilészterét elválasztjuk és az észter elszappanosításával az 1R-cisz/transz-savat felszabadítjuk.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás 1S-transz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztására a megfelelő 1RS-transz-savak vagy 1RS-cisz/transz-savak elegyéből, *azzal jellemezve*, hogy a savak kloridjainak vagy C<sub>1</sub>-észterének elegyét 1-mentollal reagáltatjuk, az 1S-transz-sav szerves oldószerekben nehezebben oldódó 1-mentil-észterét elválasztjuk és az észter elszappanosításával az 1S-transz-savat felszabadítjuk.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás 1R-cisz/transz-3-(2,2-diklór-, illetve -dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav elválasztására a megfelelő 1RS-cisz/transz-savak elegyéből, *azzal jellemezve*, hogy a savak kloridjainak vagy 1-4 szénatomos alkohollal alkotott észterének elegyét 1-mentollal reagáltatjuk, az 1S-cisz/transz-sav ligrinban nehezebben oldódó 1-mentil-észterét elválasztjuk és a könnyebben oldódó észter elszappanosításával az 1R-cisz/transz-savat felszabadítjuk.

## A reakcióvázlat



Kiadja az Országos Találmányi Hivatal  
 A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető  
 Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (877361/09)  
 87-1693 — Dabasi Nyomda, Budapest — Dabas  
 Felelős vezető: Bálint Csaba igazgató