



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 498**

51 Int. Cl.:
C07C 51/373 (2006.01)
C07C 62/16 (2006.01)
C07C 67/333 (2006.01)
C07C 69/757 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02791998 .4**
86 Fecha de presentación : **26.12.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1463706**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2004**

54 Título: **Procedimiento para la producción de derivados de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico.**

30 Prioridad: **10.01.2002 JP 2002-3177**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73 Titular/es: **Sumitomo Chemical Company, Limited**
27-1, Shinkawa 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es: **Yoshikawa, Kouji**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 300 498 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

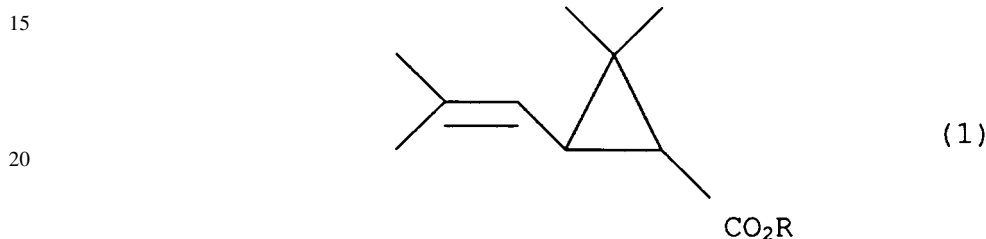
Procedimiento para la producción de derivados de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de derivados de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico.

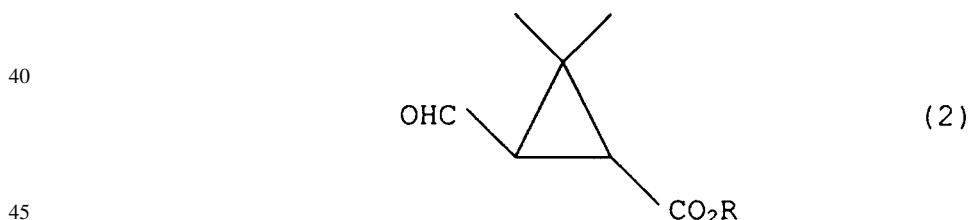
10 **Antecedentes de la invención**

Los compuestos de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico de fórmula (1):



25 en la que R es hidrógeno, alquilo sustituido o sin sustituir, arilo sustituido o sin sustituir, aralquilo sustituido o sin sustituir, son compuestos muy importantes como productos intermedios para la síntesis de agentes domésticos de tipo piretroide para prevenir epidemias, para pesticidas y similares. También se ha desarrollado una serie de análogos en los que están reemplazados los grupos 2-metil-1-propenil unidos a los anillos de ciclopropano con diversos grupos alquenoilo, utilizando el compuesto de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico de la fórmula (1) antes representada como compuesto clave, así como una serie de agentes domésticos para prevenir epidemias, para plaguicidas y similares con el empleo de estos análogos.

30 Como proceso para la producción de los análogos en los que están reemplazados los grupos 2-metil-1-propenil unidos a los anillos de ciclopropano con diversos grupos alquenoilo, se conoce por ejemplo un proceso en el que se hace reaccionar un derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico de fórmula (2):



50 en la que R se define como en caso anterior, con reactivos de Wittig (ver, v.g., J. Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 13, 561 (1977)). Los derivados de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico de la fórmula (2) antes representada han pasado a ser compuestos importantes en la síntesis de los análogos mencionados.

55 Como procesos para la producción del derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico de fórmula (2) se conoce por ejemplo un proceso en el que se oxida un compuesto de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico de la fórmula (1) anterior en presencia de un catalizador de tetróxido de osmio (ver v.g. J. Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 13, 561 (1977)) y un proceso en el que se oxidan compuestos de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico de la fórmula (1) antes representada con ozono (ver v.g., JP-B-46-24695). No obstante, dado que el proceso mencionado en primer lugar utiliza tetróxido de osmio, altamente tóxico, y el proceso mencionado en segundo lugar requiere por lo general un equipo a gran escala, no se puede hablar de ellos como procesos de producción adecuados a escala industrial.

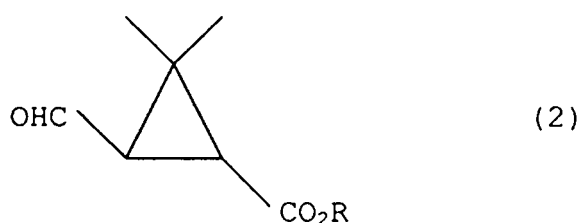
60 En Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I, 1980 páginas 1711-1717 se describe un proceso para la preparación de carboxilato de cis-2,2-formil-3,3-dimetilciclopropano por oxidación de un crisantemato con meta-periodato sódico en presencia del catalizador tetróxido de osmio. No obstante, este proceso requiere el uso también de tetróxido de osmio, altamente tóxico, y no se puede decir tampoco que sea un proceso adecuado a escala industrial. EP-A 0.444.708 describe un proceso para la preparación de un compuesto de cetona o aldehído por oxidación de un compuesto de olefina que tiene una estructura β-lactama. En JP-A-5-229981 se describe un proceso para la preparación de un acetaldehído aromático por oxidación de un compuesto aromático sustituido con alilo con periodato sódico en presencia de un catalizador de rutenio y un catalizador de transferencia de fase. JP-A 55-087739 describe

un proceso para la preparación de un aldehído aromático por oxidación de un compuesto aromático α,β insaturado en presencia de un agente de oxidación y un catalizador de rutenio. No obstante, la oxidación descrita en estos procesos no es comparable con la oxidación mencionada del compuesto de la fórmula (1) anterior.

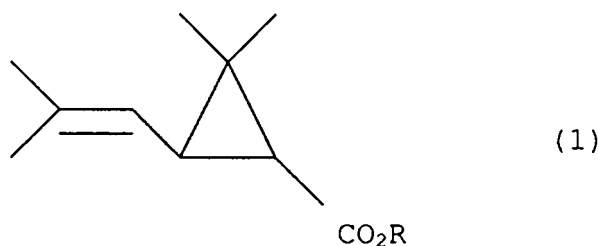
5 Descripción de la invención

En estas circunstancias, el autor de la presente invención ha realizado un estudio exhaustivo de un proceso para la producción del derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico de fórmula (2) a escala industrial y ha observado que los derivados de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico de fórmula (2) deseado se pueden obtener en un buen rendimiento haciendo reaccionar compuestos de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico de la fórmula (1) antes representada con un compuesto ácido periódico en presencia de un compuesto de rutenio, y ha completado así la presente invención.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico de fórmula (2):



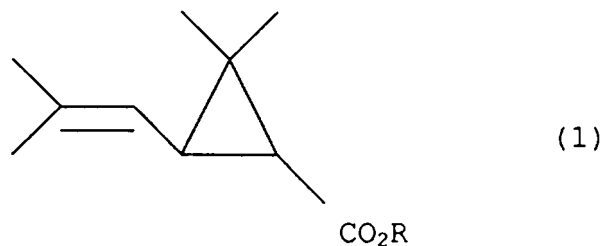
en la que R es hidrógeno, alquilo sustituido o sin sustituir, arilo sustituido o sin sustituir, o aralquilo sustituido o sin sustituir, comprendiendo el proceso la reacción de un compuesto de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico de fórmula (1):



en la que R es como se ha definido antes, con un compuesto de ácido periódico en presencia de un compuesto de rutenio.

Mejor modo de realización de la invención

En la fórmula que representa los compuestos de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico de fórmula (1):



(en adelante abreviado compuestos de ácido carboxílico (1)), R representa hidrógeno, alquilo sustituido o sin sustituir, arilo sustituido o sin sustituir o aralquilo sustituido o sin sustituir.

El alquilo sin sustituir puede incluir por ejemplo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada o cíclicos de 1 a 10 átomos de carbono como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo,

ciclopentilo, n-hexilo, ciclohexilo y mentilo, y el alquilo sustituido puede incluir grupos alquilo sustituidos con un sustituyente(s) como por ejemplo átomos de halógeno (v.g., flúor, cloro, bromo), grupos alcoxi (v.g., alcoxi de C₁-C₄, como metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, o terc-butoxi), grupos ariloxi (v.g., fenoxi) o grupos aralquiloxi (v.g., benciloxi), pudiendo incluir los grupos alquilo sustituidos por ejemplo 2-cloroetilo, 2-fluoroetilo, 5 pentafluoroetilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-fenoxietilo y 2-(benciloxi)etilo.

El arilo sin sustituir puede incluir por ejemplo grupos fenilo y naftilo y el arilo sustituido puede incluir grupos fenilo y naftilo sustituidos con un sustituyente como por ejemplo el alquilo sustituido o sin sustituir que se ha mencionado, el ariloxi mencionado, y/o el aralquiloxi mencionado. Entre los ejemplos de grupos fenilo y naftilo sustituidos se pueden 10 incluir por ejemplo 2-clorofenilo, 4-fluorofenilo, 2-metilfenilo, 4-metoxifenilo y 4-fenoxifenilo.

El aralquilo sustituido o sin sustituir puede incluir por ejemplo, aquellos que están compuestos de los grupos alquilo sustituidos o sin sustituir mencionados y los grupos arilo sustituidos y sin sustituir mencionados, como bencilo, feniletilo, clorobencilo, metilbencilo, metoxibencilo, fenoxibencilo, 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-4- 15 metilbencilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo y 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencilo.

El compuesto de ácido carboxílico (1) puede incluir ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropano- carboxílico, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ci- 20 clopropanocarboxilato de etilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de n-propilo, 3,3-dimetil- 2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de isopropilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxi- lato de n-butilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciclopropanocarboxilato de isobutilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1- propenil)-ciclopropanocarboxilato de terc-butilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de fenilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 1-naftilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropa- 25 nocarboxilato de 2-naftilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de bencilo, 3,3-dimetil-2-(2- metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropa- nocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo y 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencilo.

El compuesto de ácido carboxílico (1) contiene dos átomos de carbono asimétricos en sus moléculas y proporciona 30 cuatro tipos de isómeros. En la presente invención, se puede utilizar o bien cualquiera de estos isómeros o bien una mezcla de estos isómeros.

El compuesto de rutenio puede incluir por ejemplo metal de rutenio; óxidos de rutenio como por ejemplo óxido 35 de rutenio (IV); haluros de rutenio como por ejemplo cloruro de rutenio (III) y bromuro de rutenio (III); complejos de rutenio como por ejemplo tris(acetilacetato)rutenio (III), bis(ciclopentadienil)rutenio (II), bis(pentametilciclo- pentadienil)rutenio (II), dímero de dicloro-(p-cimeno)rutenio (II), dímero de dicloro(1,5-ciclooctadieno)rutenio (II), dímero de cloruro de bencenorutenio (II), tris(2,2'-bipiridil)diclororutenio (II), diclorotris(trifenilfosfina) rutenio (II), carbonildihidridotris(trifenilfosfina) rutenio (II), y tri-rutenio dodeca-carbonilo (O); y per-uretanos como per-urenato 40 de tetra(n-propil) amonio.

Estos compuestos de rutenio pueden ser los que están soportados sobre carbono activo, sílice, alúmina y similares. En el caso de los óxidos de rutenio o haluros de rutenio normalmente se utilizan sus hidratos.

La cantidad de compuestos de rutenio que se puede utilizar de manera adecuada normalmente es 0,05% en moles o superior, preferiblemente 0,1% en moles o superior, por cada mol de compuesto de ácido carboxílico (1), no habiendo 45 un límite superior del mismo. Las cantidades demasiado altas tienden a ser desventajosas desde el punto de vista económico y por lo tanto, en los casos prácticos, la cantidad del compuesto de rutenio que puede utilizarse de manera ventajosa no es superior a 10% en moles, preferiblemente, no es superior a 5% en moles.

Los compuestos de ácido periódico pueden ser aquellos que presentan una propiedad de acidez en sus soluciones acuosas y puede incluir ácido periódico (H₅IO₆), metaperiodato sódico (NaIO₄) y metaperiodato potásico (KIO₄). Se 50 pueden utilizar compuestos de ácido periódico que presentan propiedades neutras a alcalinas en sus soluciones acuosas, como por ejemplo periodato de litio (LiIO₄), paraperiodato sódico (Na₂H₃IO₆, Na₃H₂IO₆) y dimesoperiodato potásico (K₄I₂O₆), en la presente invención, haciéndolos reaccionar previamente con una solución acuosa de un ácido como ácido sulfúrico o ácido nítrico para convertirlos en un compuesto de ácido periódico que presenta propiedades de acidez en sus soluciones acuosas. Alternativamente, se mezclan los compuestos de ácido periódico que presentan propiedades 55 neutras o alcalinas en sus soluciones acuosas previamente con un compuesto de ácido carboxílico (1), y se añade una solución acuosa de un ácido como ácido sulfúrico o ácido nítrico para hacer la reacción ácido sistemáticamente, produciendo así compuestos de ácido periódico que presentan propiedades de acidez en sus soluciones acuosas y 60 llevando a cabo la reacción.

Para algunos de estos compuestos de ácido periódico, pueden existir sus hidratos, y en la presente invención, se 65 pueden utilizar tanto anhidratos como hidratos.

La cantidad del compuesto de ácido periódico que se puede utilizar de manera adecuada es normalmente no inferior a 2 moles, por mol de compuesto de ácido carboxílico (1) no habiendo un límite superior de la misma. Las cantidades demasiado altas tienden a causar una mayor oxidación del producto deseado y, por lo tanto, en los casos

ES 2 300 498 T3

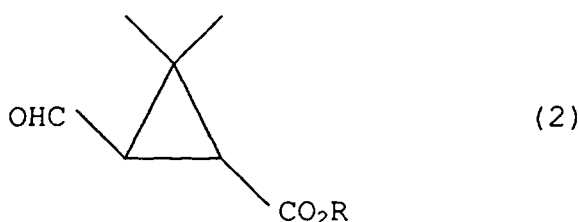
prácticos, la cantidad del compuesto de ácido periódico que puede utilizarse adecuadamente no es superior a 5 moles, preferiblemente, no superior a 3 moles, por mol del compuesto de ácido carboxílico (1).

La reacción del compuesto de ácido carboxílico (1) con el compuesto de ácido periódico se lleva a cabo normalmente en agua o una mezcla de un disolvente orgánico no miscible en agua y agua. Entre los disolventes orgánicos no miscibles en agua se pueden incluir disolventes de hidrocarburo aromáticos como tolueno, xileno, mesitileno y clorobenceno; disolventes de hidrocarburo alifáticos como pentano, hexano, heptano, octano y ciclohexano; disolventes de éster como acetato de etilo; disolventes de cetona como metil isobutil cetona y metil etil cetona; y disolventes de hidrocarburo alifáticos halogenados como diclorometano, dicloroetano y tetracloruro de carbono. Es preferible una mezcla de agua y un disolvente orgánico no miscible en agua. La cantidad para su uso consiste normalmente en no menos de 2 partes en peso, preferiblemente no menos de 5 partes en peso, por cada parte en peso del compuesto de ácido carboxílico (1). No existe un límite superior de la misma, pero teniendo en cuenta la eficacia del volumen y similares, la cantidad para su uso en los casos prácticos no es superior a 100 partes en peso por cada parte en peso del compuesto de ácido carboxílico (1). Cuando se utiliza una mezcla de agua y un disolvente orgánico no miscible en agua, no existe ninguna limitación en particular sobre la proporción de mezcla de agua y disolvente orgánico no miscible en agua.

La temperatura de reacción está comprendida normalmente entre -10°C y 50°C, preferiblemente entre -5°C y 15°C.

Normalmente, se puede llevar a cabo la reacción mezclando y poniendo en contacto el compuesto de ácido carboxílico (1), un compuesto de rutenio y un compuesto de ácido periódico. No existe ninguna limitación en particular sobre el orden de mezclado.

Una vez completada la reacción, cuando la mezcla de reacción contiene materia insoluble, por ejemplo, la filtración de la materia insoluble, seguido de la separación de fases da una capa orgánica que contiene el derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico de fórmula (2):



en la que R se ha definido ya (en adelante abreviado derivado de ácido carboxílico (2)). Alternativamente, se trata térmicamente la mezcla de reacción y, si es necesario, se añade agua, o agua y un disolvente orgánico no miscible en agua para que se disuelva parte o toda la materia insoluble, seguido de la filtración y/o separación de fases para obtener así una capa orgánica que contiene el derivado de ácido carboxílico (2). Para el tratamiento térmico de la mezcla de reacción, se puede tratar térmicamente la mezcla de reacción como tal o una vez ajustado el pH a aproximadamente un pH neutro desde el punto de vista del control de la formación de subproductos por tratamiento térmico.

Cuando la mezcla de reacción no contiene material insoluble, si es necesario, agua y/o disolvente orgánico no miscible en agua a la mezcla de reacción resultante, seguido de la separación de fases para obtener así una capa orgánica que contiene derivado de ácido carboxílico (2).

Se puede aislar el derivado de ácido carboxílico (2), cuando es necesario, por lavado de la capa orgánica que contiene el derivado de ácido carboxílico (2) con una solución acuosa de tiosulfato sódico o similar, seguido de la concentración. Se puede purificar posteriormente el derivado de ácido carboxílico aislado (2) a través de medios de purificación habituales como destilación y cromatografía.

Cuando la mezcla de reacción contiene el resto de los compuestos de ácido periódico, se puede mezclar con un agente de reducción inorgánico como sulfito sódico, tiosulfato sódico o hidrosulfito sódico; un alcohol primario como metanol o etanol; un alcohol secundario como alcohol isopropílico o similar para conseguir una reducción de los compuestos de ácido periódico restantes, seguido del tratamiento mencionado.

Dependiendo del tipo de catalizador de rutenio utilizado, el catalizador puede permanecer disuelto en la mezcla de reacción en cuyo caso, se puede mezclar la mezcla de reacción con un adsorbente como carbono activo para eliminar el catalizador por adsorción.

La materia insoluble filtrada o la capa acuosa obtenida por separación de fases contiene compuesto de ácido yódico formado como sub-producto (en adelante abreviado como compuestos de ácido yódico sub-producto) en la reacción de compuestos de ácido carboxílico (1) con compuestos de ácido periódico. La conversión de los compuestos de ácido yódico sub-producto en compuestos de ácido periódico para su reutilización en la presente invención es preferible desde el punto de vista económico y desde el punto de vista de la carga medioambiental ya que se reducen los productos

ES 2 300 498 T3

residuales que contienen yodo. Por ejemplo, cuando se utiliza metaperiodato sódico (NaIO_4) como compuesto de ácido periódico, se forman yodato sódico y/o ácido yódico como compuestos de ácido yódico sub-productos.

Como método para convertir los compuestos de ácido yódico subproductos en compuestos de ácido periódico, por ejemplo, se hacen reaccionar los compuestos de ácido yódico sub-producto con un agente oxidante en presencia de un álcali para convertirlos en compuestos de ácido periódico que presentan propiedades alcalinas en sus soluciones acuosas, seguido del tratamiento con un ácido como por ejemplo ácido sulfúrico y ácido nítrico, para convertirlos a compuestos de ácido periódico que presenten propiedades de acidez en sus soluciones acuosas.

El agente oxidante puede incluir hipohalitos como, por ejemplo, hipoclorito sódico; halógenos como cloro y bromo; y peroxodisulfatos como peroxodisulfato potásico. La cantidad para su uso es normalmente la comprendida entre 1 y 3 moles, por cada mol de los compuestos de ácido yódico sub-producto. El álcali puede incluir hidróxidos de metal alcalino como hidróxido sódico e hidróxido potásico. La cantidad para su uso está comprendida normalmente entre 0,5 y 3 moles, por cada mol de los compuestos de ácido yódico sub-producto. El álcali se utiliza normalmente como solución acuosa.

La temperatura de reacción en la reacción de los compuestos de ácido yódico subproducto con un agente oxidante es normalmente de 50°C a 100°C .

Cuando se hace reaccionar la materia insoluble mencionada (compuestos de ácido yódico subproducto) con un agente oxidante, normalmente, se lleva a cabo la reacción en agua. La cantidad de agua utilizada es normalmente de 2 a 10 partes en peso por cada 1 parte en peso de la materia insoluble. Cuando se hace reaccionar la capa acuosa que contiene los compuestos de ácido yódico sub-producto con un agente oxidante, se pueden poner en contacto ambos entre sí y mezclarse como tales y, si es necesario, se puede añadir agua.

A continuación, se explicará de forma específica, tomando como ejemplo el caso en el que el compuesto de ácido yódico sub-producto es yodato sódico. Normalmente, se hace reaccionar el yodato sódico formado como sub-producto con un agente oxidante como hipoclorito sódico en agua en presencia de un álcali como hidróxido sódico, de manera que el paraperiodato sódico que presenta las propiedades alcalinas en su solución acuosa se deposita normalmente como cristales. Para el paraperiodato sódico, existen dos tipos, es decir $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ y $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$. La selección adecuada de las condiciones de reacción incluyendo la cantidad del álcali y el pH de la mezcla de reacción pueden dar selectivamente cualquiera entre $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ y $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$. Por consiguiente, se pueden seleccionar las condiciones de reacción dependiendo del tipo de paraperiodato sódico deseado. Teniendo en cuenta la cantidad del álcali utilizado, la cantidad de ácido utilizada para la conversión en metaperiodato sódico, y similares, la recuperación de $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ y es ventajosa y preferible desde el punto de vista económico.

Se separan los cristales de paraperiodato sódico depositado por filtración y, si es necesario, se someten a lavado, seguido del tratamiento con un ácido como ácido nítrico o ácido sulfúrico, para convertirlos en metaperiodato sódico (NaIO_4). Se puede aislar el metaperiodato sódico (NaIO_4) y volverlo a utilizar para hacer reaccionar el compuesto de ácido carboxílico (1) anterior con el compuesto de ácido periódico, o se puede volver a utilizar sin separación, por ejemplo, como solución o suspensión de ácido carboxílico mencionada que contiene el metaperiodato sódico (NaIO_4) obtenida por tratamiento con ácido, para la reacción de los compuestos de ácido carboxílico (1) mencionados con el compuesto de ácido periódico.

Cuando el compuesto de ácido yódico formado como subproducto es yodato potásico, se hace reaccionar el yodato potásico formado como subproducto con un agente oxidante como cloro en un disolvente acuoso en presencia de un álcali como hidróxido potásico para convertirlo en dimesoperiodato potásico ($\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9$), seguido del tratamiento con un ácido como ácido nítrico, de manera que se puede recuperar como cristales normalmente el metaperiodato potásico (KIO_4).

Entre los derivados de ácido carboxílico (2) así obtenidos se incluyen ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de etilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de n-propilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de isopropilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de n-butilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de isobutilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de terc-butilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de fenilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 1-naftilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 2-naftilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de bencilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo y 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencilo.

Ejemplos

A continuación, se ilustrará mejor la presente invención con los siguientes ejemplos; no obstante, la presente invención no queda limitada con dichos ejemplos. En los ejemplos, se llevó a cabo el análisis por cromatografía de gases (el método de patrón interno).

ES 2 300 498 T3

Ejemplo 1

Se añadieron a 44,4 g de paraperiodato sódico ($\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$) 195 g de agua y, a una temperatura interna de 25°C, se añadieron 17,2 g de ácido nítrico al 60% en peso, para dar una solución acuosa que contenía metaperiodato sódico (NaIO_4). Se añadió además a la solución acuosa 1,7 g de metaperiodato sódico (NaIO_4), seguido del ajuste de la temperatura interna a 0°C. A continuación, se añadieron 32,6 mg de hidrato de cloruro de rutenio (III), 14,2 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y 141 g de tolueno, y se agitó la mezcla a la misma temperatura durante 23,5 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se añadieron 2,2 g de alcohol isopropílico para reducir el metaperiodato sódico (NaIO_4) que quedaba, seguido de la adición de una solución acuosa de carbonato sódico al 20% en peso para neutralización.

A una temperatura interna de 70°C, se añadieron 0,4 g de carbono activo y se agitó la mezcla durante aproximadamente 30 minutos seguido de la filtración a la misma temperatura. Se dejó en reposo el filtrado, seguido de la separación de fases para dar una capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo y una capa acuosa que contenía yodato sódico sub-producto y/o ácido yódico. Se lavó la capa orgánica con una solución acuosa de tiosulfato sódico seguido de concentración a presión reducida para dar 26,9 g (contenido 38,8% en peso) del residuo concentrado que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 86%.

Asimismo, se concentraron 274 g de la capa acuosa anterior a presión reducida para eliminar la acetona y el alcohol isopropílico contenido, seguido de la adición gota a gota de 26,9 g de una solución acuosa al 30% en peso de hidróxido sódico y 109,5 g de una solución acuosa al 12,8% en peso de hipoclorito sódico a una temperatura interna de 80°C y se agitó la mezcla a la misma temperatura durante 4 horas para llevar a efecto la reacción. A continuación, se enfrió la mezcla a una temperatura interna de 30°C o inferior, a la que se añadió ácido nítrico al 60% en peso para ajustar el pH a 6. Se eliminaron por filtración los cristales depositados y se secaron a presión reducida para dar 46,1 g de paraperiodato sódico ($\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$). La velocidad de recuperación del paraperiodato sódico y metaperiodato sódico utilizada anteriormente fue 99%.

Ejemplo 2

Se añadieron a 26,3 g de paraperiodato sódico ($\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$) 58 g de agua y a una temperatura interna de 65°C, se añadieron 10,1 g de ácido nítrico al 60% en peso, para dar una solución acuosa que contenía metaperiodato sódico (NaIO_4). Una vez ajustada la temperatura interna de 0°C, se añadieron 12,5 mg de hidrato de óxido de rutenio (IV), 8 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropano-carboxilato de metilo y 80 g de tolueno, y se agitó la mezcla a la misma temperatura durante 23 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se añadieron 1,8 g de alcohol isopropílico para reducir el metaperiodato sódico (NaIO_4) que quedaba, seguido de la adición de una solución acuosa al 20% en peso de carbonato sódico para neutralización.

A una temperatura interna de 0°C, se separó la materia insoluble que contenía yodato sódico sub-producto por filtración. Se lavó la materia insoluble separada con tolueno, y se mezcló la solución de lavado con el filtrado previamente obtenido. Se sometió a separación de fases el filtrado tras el mezclado y se lavó la capa orgánica resultante con solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 110,3 g (contenido: 5,5% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 88%.

Ejemplo 3

Se añadieron a 26,3 g de paraperiodato sódico ($\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$) 58 g de agua y, a una temperatura interna de 65°C, se añadieron 10,1 g de ácido nítrico al 60% en peso, para dar una solución acuosa que contenía metaperiodato sódico (NaIO_4). Después de ajustar la temperatura interna a 0°C, se añadieron 178,9 mg de rutenio/alúmina al 5% en peso, 8 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropano-carboxilato de metilo, y 80 g de tolueno y se agitó la mezcla a la misma temperatura durante 28 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se añadieron 1,8 g de alcohol isopropílico para reducir el metaperiodato sódico que quedaba (NaIO_4) seguido de la adición de una solución acuosa al 20% en peso de carbonato sódico para neutralización.

A una temperatura interna de 0°C, se separó la materia insoluble que contenía yodato sódico sub-producto por filtración. Se lavó la materia insoluble separada con tolueno, y se mezcló la solución de lavado con el filtrado previamente obtenido. Se sometió a separación de fases el filtrado tras el mezclado y se lavó la capa orgánica resultante con solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 124,7 g (contenido: 4,9% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 89%.

Ejemplo 4

Se añadieron a 13,5 g de paraperiodato sódico ($\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$) 30 g de agua y, a una temperatura interna de 65°C se añadieron 5,3 g de ácido nítrico al 60% en peso, para dar una solución acuosa que contenía metaperiodato sódico (NaIO_4). Después de ajustar la temperatura interna a 0°C, se añadieron 91 mg de rutenio/carbono activo al 5% en peso,

ES 2 300 498 T3

4,1 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropano-carboxilato de metilo, y 41 g de tolueno y se agitó la mezcla a la misma temperatura durante 21 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se añadieron 1,2 g de alcohol isopropílico para reducir el metaperiodato sódico que quedaba (NaIO_4) seguido de la adición de una solución acuosa al 20% en peso de carbonato sódico para neutralización.

A una temperatura interna de 0°C , se separó la materia insoluble que contenía yodato sódico sub-producto por filtración. Se lavó la materia insoluble separada con tolueno, y se mezcló la solución de lavado con el filtrado previamente obtenido. Se sometió a separación de fases el filtrado tras el mezclado y se lavó la capa orgánica resultante con solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 69,5 g (contenido: 4,4% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 87%.

Ejemplo 5

Se añadieron a 10,8 g de metaperiodato sódico (NaIO_4) 33 g de agua y se ajustó la mezcla a una temperatura interna de 0°C , seguido de la adición de 10,4 mg de bis(ciclopentadienil)rutenio (II). Se añadieron 4,1 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropano-carboxilato de metilo y 21 g de tolueno y se agitó la mezcla a una temperatura interna de 0°C durante 8 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se separó la materia insoluble que contenía yodato sódico sub-producto por filtración. Se lavó la materia insoluble separada con tolueno y se mezcló la solución de lavado con el filtrado previamente obtenido. Se sometió el filtrado tras el mezclado a separación de fases y se lavó la capa orgánica resultante con una solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 55,2 g (contenido: 5,9% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 91%.

Ejemplo 6

De la misma manera que la que se ha descrito en el ejemplo 5, a excepción de que se utilizaron 13,4 mg de dímero de dicloro(p-cimeno)rutenio (II) en lugar de 10,4 mg de bis(ciclopentadienil)rutenio (II) y que se estableció el tiempo de reacción en 9 horas, se obtuvieron 54,5 g (contenido 5,4% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. En rendimiento fue 83%.

Ejemplo 7

De la misma manera que la que se ha descrito en el ejemplo 5, a excepción de que se utilizaron 5,5 mg de dímero de benceno-rutenio (II) en lugar de 10,4 mg de bis(ciclopentadienil)rutenio (II) y que se estableció el tiempo de reacción en 12 horas, se obtuvieron 54,7 g (contenido 5,3% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. En rendimiento fue 82%.

Ejemplo 8

De la misma manera que la que se ha descrito en el ejemplo 5, a excepción de que se utilizaron 42 mg de diclorotris(trifenilfosfina)rutenio (II) en lugar de 10,4 mg de bis(ciclopentadienil)rutenio (II), se obtuvieron 52,2 g (contenido 5,6% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. En rendimiento fue 82%.

Ejemplo 9

De la misma manera que la que se ha descrito en el ejemplo 5, a excepción de que se utilizaron 18,1 mg de tris(acetilacetato)rutenio (III) en lugar de 10,4 mg de bis(ciclopentadienil)rutenio (II) y que se estableció el tiempo de reacción en 11 horas, se obtuvieron 52,4 g (contenido 5,7% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. En rendimiento fue 85%.

Ejemplo 10

De la misma manera que la que se ha descrito en el ejemplo 5, a excepción de que se utilizaron 41,5 mg de carbónildihidrotris(trifenilfosfina)rutenio (II) en lugar de 10,4 mg de bis(ciclopentadienil)rutenio (II) y que se estableció el tiempo de reacción en 7 horas, se obtuvieron 58,9 g (contenido 5,0% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. En rendimiento fue 84%.

Ejemplo 11

De la misma manera que la que se ha descrito en el ejemplo 5, a excepción de que se utilizaron 15,4 mg de perureno de tetra(n-propil)amonio (VII) en lugar de 10,4 mg de bis(ciclopentadienil)rutenio (II) y que se estableció el

ES 2 300 498 T3

tiempo de reacción en 6 horas, se obtuvieron 52,6 g (contenido 5,6% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. En rendimiento fue 83%.

Ejemplo 12

Se añadieron a 5,4 g de metaperiodato sódico (NaIO_4) 16 g de agua y se ajustó la mezcla a una temperatura interna de 0°C, seguido de la adición de 11,4 mg de hidrato de cloruro de rutenio (III). Se añadieron 2 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y 10 g de dicloroetano y se agitó la mezcla a una temperatura interna de 0°C durante 4 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se separó la materia insoluble que contenía yodato sódico sub-producto por filtración. Se lavó la materia insoluble con dicloroetano y se mezcló la solución de lavado con el filtrado previamente obtenido. Se sometió el filtrado tras el mezclado a separación de fases y se lavó la capa orgánica resultante con una solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 26,8 g (contenido: 5,4% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 85%.

Ejemplo 13

De la misma manera que la que se ha descrito en el ejemplo 12, a excepción de que se utilizó hexano del mismo peso en lugar de dicloroetano y que se estableció el tiempo de reacción en 10 horas, se obtuvieron 36,4 g (contenido 3,2% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. En rendimiento fue 68%.

Ejemplo 14

De la misma manera que la que se ha descrito en el ejemplo 12, a excepción de que se utilizó acetato de etilo del mismo peso en lugar de dicloroetano, se obtuvieron 37,0 g (contenido 3,5% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. En rendimiento fue 76%.

Ejemplo 15

De la misma manera que la que se ha descrito en el ejemplo 12, a excepción de que se utilizó metil isobutil cetona del mismo peso en lugar de dicloroetano y que se estableció el tiempo de reacción en 7 horas, se obtuvieron 40,5 g (contenido 3,3% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. En rendimiento fue 79%.

Ejemplo 16

Se añadieron a 11,5 g de ácido periódico (H_5IO_6) 33 g de agua y se ajustó la mezcla a una temperatura interna de 0°C, seguido de la adición de 6,1 mg de hidrato de óxido de rutenio (IV). Se añadieron 4,1 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y 41 g de tolueno, y se agitó la mezcla a una temperatura interna de 0°C durante 12 horas para llevar a efecto la reacción. Se sometió la mezcla de reacción a separación de fases, y se lavó la capa orgánica resultante con una solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 70,1 g (contenido: 4,6% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 91%.

Ejemplo 17

Se añadieron a 11,6 g de metaperiodato potásico (KIO_4) 33 g de agua y se ajustó la mezcla a una temperatura interna de 0°C, seguido de la adición de 6 mg de hidrato de óxido de rutenio (IV). Se añadieron 4,1 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y 20 g de tolueno y se agitó la mezcla a una temperatura interna de 0°C durante 24 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se separó por filtración la materia insoluble que contenía yodato potásico sub-producto. Se lavó la materia insoluble separada con tolueno y se mezcló la solución de lavado con el filtrado previamente obtenido. Se sometió el filtrado tras el mezclado a separación de fases y se lavó la capa orgánica resultante con una solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 59,3 g (contenido 3,1% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 52%.

Ejemplo 18

Se añadieron a 11,8 g de hidrato de periodato de litio ($\text{LiIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 35 g de agua y se ajustó la mezcla a una temperatura interna de 0°C, seguido de la adición de 6 mg de hidrato de óxido de rutenio (IV). Se añadieron 4,1 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropano-carboxilato de metilo, 41 g de tolueno y 9 g de ácido nítrico al 60% en peso, y se agitó la mezcla a una temperatura interna de 0°C durante 30 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se separó por filtración la materia insoluble que contenía yodato de litio sub-producto. Se lavó la materia insoluble separada con tolueno y se mezcló la solución de lavado con el filtrado obtenido previamente. Se sometió el filtrado tras el mezclado a separación de fases y se lavó la capa orgánica resultante con una solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 78,5 g (contenido: 3,4% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formil-ciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 76%.

Ejemplo 19

Se añadieron a 10,8 g de periodato sódico (NaIO_4) 33 g de agua y se ajustó la mezcla a una temperatura interna de 0°C , seguido de la adición de 6 mg de hidrato de óxido de rutenio (IV). Se añadieron 4,1 g de ácido trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico y 21 g de tolueno y se agitó la mezcla a una temperatura interna de 0°C durante 23 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se separó por filtración la materia insoluble que contenía el yodato sódico sub-producto por filtración. Se lavó la materia insoluble separada con tolueno y se mezcló la solución de lavado con el filtrado obtenido previamente. Se sometió el filtrado a separación de fases y se lavó la capa orgánica resultante con una solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 56,7 g (contenido 2,0% en peso) de la capa orgánica que contenía ácido trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico. El rendimiento fue 35%.

Ejemplo 20

Se añadieron a 10,8 g de periodato sódico (NaIO_4) 33 g de agua y se ajustó la mezcla a una temperatura interna de 0°C seguido de la adición de 9,1 mg de hidrato de cloruro de rutenio (III). Se añadieron 4,1 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y 41 g de tolueno y se agitó la mezcla a una temperatura interna de 0°C durante 18 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se separó por filtración la materia insoluble que contenía yodato sódico sub-producto. Se lavó la materia insoluble separada con tolueno y se mezcló la solución de lavado con el filtrado previamente obtenido. Se sometió el filtrado, tras el mezclado, a separación de fases y se lavó la capa orgánica resultante con una solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 57,7 g (contenido: 5,6% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 91%.

Ejemplo 21

Se añadieron a 10,8 g de periodato sódico (NaIO_4) 33 g de agua y se ajustó la mezcla a una temperatura interna de 0°C , seguido de la adición de 6 mg de hidrato de óxido de rutenio (IV). Se añadieron 4,1 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y 41 g de tolueno y se agitó la mezcla a una temperatura interna de 0°C durante 12 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se separó por filtración la materia insoluble que contenía yodato sódico sub-producto. Se lavó la materia insoluble separada con tolueno y se mezcló la solución de lavado con el filtrado previamente obtenido. Se sometió el filtrado tras el mezclado a separación de fases y se lavó la capa orgánica resultante con una solución acuosa de tiosulfato sódico para dar 70,5 g (contenido 4,6% en peso) de la capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 92%.

Ejemplo 22

Se añadieron a 44,4 g de paraperiodato sódico ($\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$), recuperado en el ejemplo 1, 203 g de agua y a una temperatura interna de 0°C se añadieron 17,2 g de ácido nítrico al 60% en peso, para dar una solución que contenía metaperiodato sódico (NaIO_4). A la misma temperatura, se añadieron 32,4 mg de hidrato de cloruro de rutenio (III), 14,2 g de trans-3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxilato de metilo y se añadieron 144 g de tolueno y se añadieron posteriormente 1,7 g de metaperiodato sódico (NaIO_4). Se agitó la mezcla durante 25,5 horas para llevar a efecto la reacción. Una vez completada la reacción, se añadieron 2,4 g de alcohol isopropílico para reducir el metaperiodato sódico (NaIO_4) que quedaba, seguido de la adición de una solución acuosa al 20% en peso de carbonato sódico para neutralización.

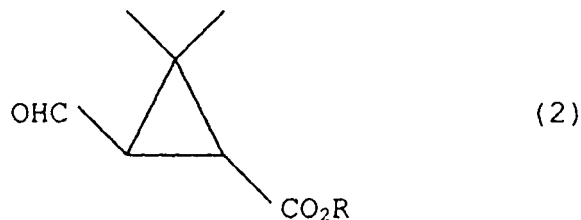
Se añadieron a una temperatura interna de 70°C 0,2 g de carbono activo, y se agitó la mezcla durante aproximadamente 30 minutos, seguido de filtración a la misma temperatura. Se dejó en reposo el filtrado y después se sometió a separación de fases para dar una capa orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo y una capa acuosa que contenía yodato sódico sub-producto y/o ácido yódico. Se lavó la capa orgánica con una solución acuosa de tiosulfato sódico, seguido de concentración a presión reducida para dar 27,5 g (contenido 38,5% en peso) del residuo concentrado que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo. El rendimiento fue 87%.

Aplicación industrial

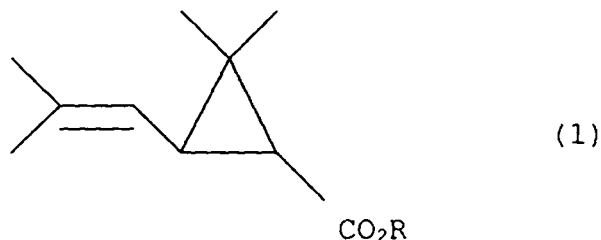
De acuerdo con la presente invención, se pueden producir derivados de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico de una manera ventajosa desde el punto de vista industrial sin utilizar tetróxido de osmio, altamente tóxico, u ozono que requiere generalmente un equipo a gran escala. Por otra parte, se pueden recuperar los compuestos de ácido yódico formados como sub-productos en la reacción como compuestos de ácido periódico y se pueden volver a utilizar los compuestos de ácido periódico recuperados en la presente invención, de manera que el proceso de producción de la presente invención resulta ventajoso desde el punto de vista económico y desde el punto de vista de la carga medioambiental.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico de fórmula (2):



en la que R es hidrógeno, alquilo sustituido o sin sustituir, arilo sustituido o sin sustituir, o aralquilo sustituido o sin sustituir, comprendiendo dicho proceso la reacción de un compuesto de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico de fórmula (1):



en la que R es como se ha definido antes con un compuesto de ácido periódico en presencia de un compuesto de rutenio.

2. El proceso para la producción de un derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formil-ciclopropanocarboxílico según la reivindicación 1, presentando el compuesto de ácido periódico propiedades de acidez en su solución acuosa.

3. El proceso para la producción de derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formil-ciclopropanocarboxílico según la reivindicación 1, llevándose a cabo la reacción en presencia de una mezcla de agua y un disolvente orgánico no miscible en agua.

4. El proceso para la producción de un derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formil-ciclopropanocarboxílico según la reivindicación 1, siendo el compuesto de rutenio un metal de rutenio, un óxido de rutenio, un haluro de rutenio, un complejo de rutenio o un per-uretenato.

5. El proceso para la producción de derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxílico según la reivindicación 1, en el que se convierte un compuesto de ácido yódico producido como subproducto en la reacción de un compuesto de ácido 3,3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)ciclopropanocarboxílico (1) y un compuesto de ácido periódico y se recupera como un compuesto de ácido periódico, y se vuelve a utilizar el compuesto de ácido periódico recuperado en la reacción mencionada.

6. El proceso para la producción de un derivado de ácido 3,3-dimetil-2-formil-ciclopropanocarboxílico según la reivindicación 1, en el que la cantidad de compuesto de ácido periódico utilizada es de 2 a 3 moles, por cada mol del compuesto de ácido 3,3-dimetil-2-formil-ciclopropanocarboxílico de fórmula (1).