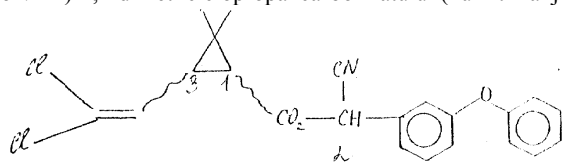


Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a amestecurilor de enantiomeri (izomeri optici) ai α -cian-3-fenoxibenzil-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilatului (numit mai jos cipermetrină) cu formula I



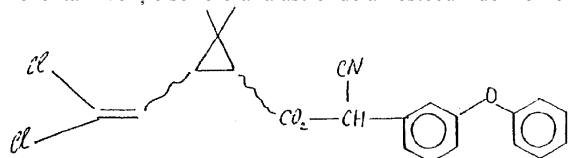
cu un raport determinat al izomerilor preparați prin o transformare asimetrică.

În invenție configurația spațială a substituenților, ce se referă la atomul chiralic de carbon (marcat în formulă cu α), este caracterizată prin simbolurile S și R.

Termenii "cis" și "trans" sunt folosiți pentru indicarea poziției substituenților de la atomul trei de carbon al inelului ciclopropanic, iar configurația spațială absolută a substituenților la primul atom de carbon convențional se marchează prin 1R și 1S. Pentru marcarea diverșilor enantiomeri și perechilor acestora se folosesc următoarele abrevieri:

Ia	amestec de 1RcisS și 1ScisR	alfametrină (Fastac)
Ib	amestec de 1RtransS și 1StransR	(Transmix)
Ic	amestec de 1RcisR și 1ScisS	
Id	amestec de 1RtransR și 1StransS	
If	1RcisS	
Ig	1RtransS	
Ih	1ScisR	
Ii	1StransR	
Ia + Ib	asimetrină (Chinmix)	

Prezența invenției se referă la astfel de amestecuri de izomeri ai cipermetrinei cu formula I.



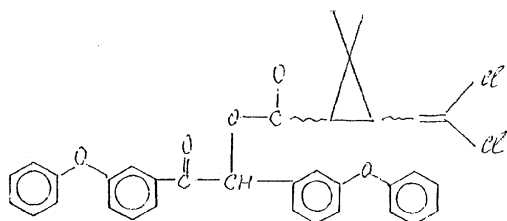
care conțin din cei 8 izomeri, teoretic posibili ai cipermetrinei, cel puțin 95% cuplul de izomeri 1RtransS și 1StransR (Ib) sau numai amestecul perechilor de izomeri 1RcisS și 1ScisR (Ia) și (Ib) în raport de (Ia):(Ib)=55:45-25:75 prin transformarea asimetrică de gradul doi, ce se realizează în prezența unei baze amine secundare sau terțiare și a unui solvent protonic la temperatura de la 0°C până la 25°C, reeșind din amestecul de izomeri a cipermetrinei cu o puritate, minimum, de 90% mas., care conține și alți izomeri trans sau cis ce urmează după perechea izomerilor (Ib), sau perechea izomerilor (Ia)+(Ib) într-un raport nedorit.

Procedeu, conform invenției, se caracterizează prin aceea că succesiunea operațiilor se realizează continuu în câteva reactoare, ce formează un lanț din 2-7 reactoare, care pot fi răcite sau încălzite și dotate cu agitator.

Temperatura reactoarelor se reglează în diapazonul (+)30-(-)25°C, cu diferența maximă de temperaturi de 10°C în reactoarele instalate consecutiv. Inițial, în fiecare reactor se adaugă 1 parte de cristale de produsul final dorit și, opțional, până la 0,4 părți de masă de bază secundară sau terțiară. Amestecul, din fiecare reactor, se dizolvă prin adăugarea a 0,4 părți de masă de solvent protonic.

Astfel, în primul reactor se adaugă 1 parte de masă de amestec brut de izomeri cu formula I de o puritate, cel puțin, 90% mas. și, în caz de necesitate, o bază amină secundară sau terțiară în cantitate de 0,01-5% mas. din masa stabilizatorului, astfel ca cantitatea de bază să constituie 0,4 părți de masă și în caz de necesitate, 0,4 părți de masă de solvent protonic. Amestecul se agită și amestecul de reacție sau o parte din el se introduce în al doilea și în următoarele reactoare, în care procesul de alimentare cu solventul protonic și bază și procesul de agitare, în mod opțional se repetă de câteva ori. Cipermetrina brută, în caz de necesitate co 0,01-5% stabilizator, cu agentul de fixare a produselor reziduale și până la 0,4 părți de masă de solvent protonic și/sau bază, se adagă repetat în primul reactor: continuu sau periodic. După ce amestecul de reacție trece succesiv prin toate reactoarele liniei, din suspensia cristalină finală, se separă opțional cristalele obținute.

Apoi, în caz de necesitate, se neutralizează baza din amestecul de reacție extras din ultimul reactor sau de pe suprafața produsului cristalin și/sau se recrystalizează produsul final din solvent ce conține acid și/sau se topește și se fierbe suspensia de cristale la temperatura de 60-70°C, în prezența unui acid apos. La o temperatură de la 0 până la 70°C se extrage produsul cristalin și cu apă se spală din extract sărurile și acizii, se deprimă formarea compușilor cu formula generală II



prin adăugarea stabilizatorului în sistem și în final, la etapa de prelucrare a produsului dorit, se adaugă aldehida în calitate de agent ce fixează cianul.

Izomerii cipermetrinei susmenționați sunt insecticide cu proprietăți biologice favorabile [1].

Cristalizarea decurge în prezența unei baze, care produce epimerizarea la atomul de carbon α și, teoretic, izomerii nedoriți pot fi transformați în substanța dorită.

Acest procedeu în chimia organică este cunoscut sub denumirea de "transformare asimetrică de gradul 2.

În conformitate cu procedeul indicat, exclusiv pentru izomerii-cis izomerul (Ia) se prepară din cis-cipermetrină. Substanța inițială se suspensionează într-un exces de 1,5-5,0 ori de trietilamină sau se dizolvă la încălzire și în soluție se introduce în centru de cristalizare (Ia) cu un conținut de 1RcisS și 1ScisR izomeri în raport de 1:1.

Cristalizarea lentă a soluției sau a suspensiei are loc în rezultatul unei răcirii treptate. Se obține combinația Ia cu puritatea 0-95% mas. și cu un randament de aproximativ 80%.

Este cunoscut un procedeu analog de preparare a Ib din cipermetrină conținând de Ib+Id trans-izomeri prin epimerizare cu o bază organică sau anorganică sau prin epimerizare în prezența unui solvent organic, cum este eterul de petrol și 2,6-de-terț-butil-4-metilfenolul în calitate de antioxidant, la temperatura de 30-60°C [2].

În conformitate cu publicația ulterioară, Ia, Ib, și Ia+Ib au fost preparate prin interacțiunea suspensiei în hidrocarburi a izomerilor inițiali cu o bază și un catalizator, care în general a fost dizolvat în suspensie și selectat dintre combinațiile cuaternare de amoniu și fosfoniu sau a unui eter-coroană. Suspensia se agită la o temperatură efectivă pentru transformarea și formarea izomerilor finali. Capacitatea de a forma ester benzoinic secundar era redusă, datorită adăugării în suspensie a acceptorului aldehidei sub formă de metabisulfură și/sau a catalizatorului sub formă de halogenură de tetraalchilamoniu dizolvată într-un solvent aprotic de exemplu în nitril organic.

În calitate de bază anorganică a fost folosită cianura de sodiu.

Dezavantajul acestui procedeu constă în descompunerea considerabilă a cipermetrinei, în condițiile acestei reacții, însoțită, în egală măsură, de formarea derivaților benzoinei cu formula II (vezi mai sus).

“Molecula-acceptor” preântâmpină numai formarea derivaților benzoinei, însă nu și descompunerea cipermetrinei. O dificultate ulterioară pentru petrecerea procesului o crează eliminarea cianului, în calitate de produs secundar de descompunere. Tratarea amestecului de reacție, format din câteva straturi, complică și mai mult realizarea industrială sigură a acestei reacții critice. Poate de aceea în multiplele exemple ale acestei publicări nu se conțin rezultatele despre randament. Dificultățile crescând legate de utilizarea amestecurilor ce conțin izomerii Ia și Ib, se evidențiază când prepararea perechii de izomeri Ia se dezvoltă prin transformarea amestecului de izomeri (Ia+Ic) în trietilamină. Contaminarea cu 6 sau 10% trans-izomeri a substanței inițiale reduce randamentul Ia la 63 sau 36%. În cazul conținutului sporit de trans-izomeri, cristalizarea lui Ia nu va avea loc.

În conformitate cu procedeul cunoscut, amestecul pur (Ia+Ib) poate fi preparat prin cristalizarea selectivă a cipermetrinei de o puritate suficientă, creându-se condițiile convenabile, selectând solventul potrivit, temperatura și cristalul pur de însămânțare. Astfel, amestecul Ia+Ib poate fi obținut cu un randament de 80%, calculat pentru conținutul perechii de izomeri Ia+Ib în cipermetrina inițială. Deficiența acestui procedeu constă în aceea că alți stereozomeri ai cipermetrinei, biologic mai puțin valorosi, rămân neutilizați.

Prepararea industrială a produselor izomerice pure (conținutul componentilor activi depășește 97%) până în prezent rămâne problematică. În special, amestecurile ce conțin Ia provoacă iritarea pielii omului, de natură alergică. De aceea se impune necesitatea de a simplifica investigațiile.

Conform invenției prezente, epimerizarea trebuie să se realizeze în sistemul cu o umiditate nu mai mare de 0,5%. Conform rezultatelor noastre, cantitatea catalitică de apă poate influența formarea derivaților benzoinei cu formula structurală (II). Spre deosebire de procedeele precedente, conform invenției, nu se leagă produsele de descompunere, însă se preântâmpină descompunerea hidrolitică a cipermetrinei.

În conformitate cu invenția prezentă, procesului industrial poate fi realizat cu obținerea substanțelor pure și stabile, cu un randament bun și, deasemenea, el este mai simplu de realizat și este ecologic pur.

Din punctul de vedere al realizării reușite a transformării asimetrice de gradul doi, momentul critic pentru menținerea vitezei proceselor inițiale de epimerizare și de cristalizare constă nu numai în selecția bazei corespunzătoare, dar și a cantității potrivite de propanol, care trebuie adăugată simultan cu efectuarea reacției de epimerizare la temperatura corespunzătoare. S-a observat, că dacă la amestecul de izomeri ai cipermetrinei uleioase se adaugă solventul sub formă de izopropanol pentru cristalizare, atunci sub acțiunea cipermetrinei solventul, până la un anumit grad, se fluidizează și la atingerea așa numitului indice de saturație sau de echilibru, amestecul inopinat se transformă în emulsie. La adăugarea ulterioară a solventului, emulsia formată treptat trece în soluție veritabilă. Fenomenul asemănător poate fi observat și în cazul când solventul pentru cristalizare conține, deasemenea, și o bază. Transformarea asimetrică poate fi realizată mai rapid la saturație sau echilibru. În publicări această observare încă n-a fost legată de procesul de transformare asimetrică. Viteza de transformare se reduce odată cu mărirea cantității de substanță formată, dar poate fi sporită și datorită adăugării ulterioare a propanolului (propanolul selectiv activează cristalizarea Ia și Ib).

Răcirea amestecului activează în continuare acest proces.

Această stare de echilibru sau saturație ocupă, însă, un interval de timp foarte restrâns, și, de aceea compoziția substanței formate este expusă influenței unor devieri mici.

În cazul, dacă la prepararea amestecului cu raportul izomerilor Ia:Ib=4:6 de ridicat temperatura de la 14-15°C la 20°C, randamentul se reduce considerabil și în loc de perechea de enantiomeri la așteptată cu o temperatură mai înaltă de topire (86°C) se va observa o concentrare cu cuplul de enantiomeri Ib. Același lucru poate avea loc și la sporirea conștientă a cantității de solvent. Acest procedeu, conform invenției, face posibilă obținerea substanței, ce se deosebește de la combinațiile inițiale a cis-trans-cipermetrinei chiar cu 30% mas..

Produsul poate fi separat cu raportul dorit al concentrațiilor izomerilor. Ca substanță inițială poate fi folosit amestecul de izomeri ai cipermetrinei uleioase și cristaline.

Folosind substanța cristalină inițială reacția de epimerizare poate fi petrecută mai repede, chiar dacă procesul ei de realizare nu va fi continuu.

Prepararea unor perechi de izomeri: Ia:Ib, care au o importanță esențială, este descrisă mai jos.

Pentru a obține amestecuri cu un raport al izomerilor Ia:Ib=40:60, drept substanță inițială se folosește amestecul pe bază de cipermetrină cu raportul izomerilor

(Ia+Ic)=35-45, (Ib+Id)=50-60% mas. Reacția durează 4-10 zile, în dependență de cantitatea de substanță, la temperatura de 3-16°C, apoi timp de 1-5 zile - la temperatura de 0°C cu raportul cipermetrină-trietilamină-propanol de 1:0,2-0,3:1-1,5. Este oportun de adăugat propanolul, începând cu ziua a 2-a și apoi de continuat până la sosirea zilei a cincea.

Dacă amestecul se primește Ia:Ib=50:50% mas., atunci amestecul de izomeri (Ia+Ic)=40-55, (Ib+Id)=45-55% mas. se utilizează în calitate de substanță inițială. Izomerizarea decurge timp de 1-10 zile.

Dacă este necesar de preparat amestecul de izomeri Ia:Ib=25-30:75-70% mas., atunci în calitate de substanță inițială se folosește amestecul de izomeri Ia:Ic=35,-45:(Ib+Ic)=50-60% mas.

Transformarea asimetrică și separarea se efectuează timp de 1-5 zile la temperatura de 25°C.

Atunci, când drept substanță inițială servește cipermetrina uleioasă, amestecul de reacție este mai bine să fie răcit sub 0°C și în prealabil să fie cristalizat.

Un număr nu prea mare de perechi de izomeri (Ic+Id) în substanța separată poate fi ulterior redus grație spălării pe filtru a substanței final cristalizate. Ca solvent pentru spălat poate fi folosit: hexanul, heptanul, eterul de petrol, etanolul și/sau izopropanolul sau amestecurile acestor solvenți cu așa acizi, cum este acidul acetic, ftalic, fumaric, malonic sau acidul malonic alchilat.

Transformarea asimetrică poate fi realizată în prezența izopropanolului și n-propanolului.

Particularitatea însemnată a procedurii constă în faptul că pe parcursul ultimei trei perioade a reacției efectuate, amestecul de reacție treptat se răcește sub 0°C, mai bine sub -10(-25°C).

A fost determinat, că o cantitate nu prea mare de bază, sub formă de impurități ce conțin azot, participă la epimerizarea produsului final. O epimerizare asemănătoare poate fi cauzată de prezența impurităților în solventul adăugat sau de către orice reactiv restant, utilizat în procesul de pregătire sau de prezența impurităților în substanțele adăugate în procesul de obținere a preparatelor. În tabele, ce ilustrează exemplele, este indicat cum poate fi prevenită o epimerizare nedorită prin adăugarea oportună a acizilor (adăugarea cantităților mici de trietilamină) și, de asemenea, cum pot fi stabilizate substanțele.

Amestecul de reacție poate fi acidulat sau suspensia de cristale poate fi fiartă, folosind soluție apoasă de 0,1-5% mas. acid, preferabil acidul clorhidric, formic, malonic, fumaric sau acizii malonic și maleinic alchilați, ce conține facultativ substanța care fixează cianul.

Pentru extracția suspensiei de cristale se utilizează solvenții organici insolubili în apă, preferabil hexan, eter de petrol, diclorometan, dicloretan, cloroform, tetraclorură de carbon, acetat, de etil, benzen, toluen sau xilen. Este rațional, ca extractul să fie spălat cu apă sau apă saturată cu clorură de sodiu și/sau cu soluție apoasă de 0,1% mas. de acizi minerali sau organici, de preferință, cu soluție de acid: clorhidric, acetic, ftalic, malonic, acizilor fumaric, malonic sau maleinic alchilați.

Pentru recristalizarea substanței pot fi folosiți solvenți protonici și nepolari, de preferință, hexan, heptan, eter de petrol, metanol, etanol, izopropanol sau amestecul solvenților cu astfel de acizi, ca cel acetic, maleinic, fumaric, malonic sau acidul malonic alchilat.

La sfârșitul unui șir de operații succesive rezultă o substanță sub formă de cristale, masă topită sau soluție. Substanța conține izomeri în raport stabil, care se menține astfel și peste 12 luni.

Când reacția decurge în condiții anhidre, este necesar de prevenit descompunerea cipermetrinei, cum este indicat mai sus. Reprimarea procesului de descompunere cauzează de asemenea și reducerea conținutului de cian în amestecul de reacție.

Totuși, în procesul de tratare îndelungată în condiții industriale e posibilă o descompunere neînsemnată a amestecului de reacție. De aceea apariția cianului liber nu creiază probleme, privind securitatea.

De fiecare dată, când are loc procesul de formare a cantităților mici de cian, datorită acidulării mediului, în amestecul de reacție se adaugă aldehydă ca substanță stabilă ce fixează cianul pentru preîntâmpinarea pătrunderii cianului în aer. Preferabilă este folosirea formaldehidei. Nitrilul acidului cianglicolic, obținut astfel, în amestecul restant poate fi hidrolizat până la acidul glicolic prin o simplă încălzire. Tratarea amestecului format este inofensivă.

Transformarea asimetrică de gradul 2 este o reacție eterogenă de echilibru, ce constă din două faze. Determinarea cineticii acestei reacții este posibilă numai prin experiment. În acest caz procesul se complică în legătură cu aceea că concentrația, ce variază în procesul de cristalizare, este expusă schimbărilor cauzate de procesul de duluşie, și temperatura reacției de epimerizare - poate fi ridicată apoi coborâtă pe parcursul procesului. În scopul elucidării faptului dacă cinetica reacție face posibilă folosirea, din punct de vedere teoretic, a liniei de reactoare, a fost determinată ordinea reacției.

Reacția poate fi descrisă ca o reacție cu o cinetică aparentă de gradul 2, ceea ce înseamnă o posibilitate de sporire a productivității și gradului de transformare la folosirea liniei continue sau parțial continue de reactoare, ceea ce poate fi realizat, în mod corespunzător într-o unitate de timp.

Procedeu conform invenției se bazează pe aceea, că cinetica reacției de transformare asimetrică a cipermetrinei de gradul 2, favorizează realizarea procedurii folosind linia continuă sau parțial continuă de reactoare.

Reacția poate decurge continuu sau cvazicontinuu. În primul caz, substanțele se adaugă și se extrag continuu, spre deosebire de cazul al doilea când substanța se adaugă în porții astfel, ca linia de reactoare să funcționeze continuu. Câteva linii cu reactoare pot fi situate paralel una față de altă. În circuitul cu reactoare este preferabilă folosirea trans-conectărilor, deoarece aceasta dă posibilitate la recirculare și by-pass. Avantajul procedurii constă în aceea, că productivitatea poate fi sporită în contul la câteva reactoare cu o activitate periodică și, de asemenea, poate fi ameliorat gradul de transformare.

Substanța ce se formează poate fi supusă unui proces continuu de tratare, fapt ce evită descompunerea sau agregarea, provocată de opriri. Conversia dorită poate fi realizată într-un interval de timp scurt în raport cu unitatea de substanță, fapt ce reduce pericolul descompunerii. Temperatura utilajului trebuie menținută constantă pentru a evita pierderile de energie.

Invenția prezintă asigură prepararea compozițiilor artropodice stabile, ce conțin în calitate de component activ amestecul de izomeri ai cipermetrinei cu formula (I), care conține, cel puțin, 95% mas. de perechea enantiomerilor 1Rcis și 1ScisR (Ia) și enantiomerul 1RtransS și 1RtransR (Ib) în raport Ia:Ib=55:45-25:75 sau perechea izomerilor Ia sau Ib și ca stabilizator - combinația cu un conținut de 0,001-0,1% mas., în dependență de componentul activ, de acizi sau amestec de acizi, preferabil acizi carboxilici nevolatili cu $pK_1=1-5$, așa ca acidul ftalic, succinic, tartric, maleinic, fumaric, malonic sau derivații acestor acizi și/sau ai acidului oxalic mono sau polialchil-substituiți.

La realizarea procedurii în conformitate cu invenția, în cadrul unei alimentări continue sau periodice este rațional de folosit amestecul de reacție inițial cu o concentrație de: 50-80% mas. de cipermetrină, 1-5% mas. propanol, 10-20% mas. trietilamină sau 0,0002-0,001% ms. DBU sau DBN.

Este oportun, deasemenea, de convins, că concentrația amestecului de reacție final după terminarea transformării asimetrice va fi următoarea: 25-45% mas. de cipermetrină, 45-75% mas. propanol, 4-14% mas. trietilamină sau 0,0002% mas. - 0,004% mas. DBN sau DBU.

Viteza fluxului amestecului de reacție, în cadrul procesului continuu, va constitui 50-150 g/oră/l din volumul util a sistemului de reactoare. Soluțiile stabilizate sau substanțele, ce conțin izomerii cipermetrinei împreună cu acizi stabiliți, menționați mai sus, pot fi utilizate în amestec cu aditivii folosiți în producerea pesticidelor pentru gospodăria agricolă, veterinarie, în scopul ocrotirii sănătății

și/sau în igienă. Utilizarea aditivilor, care pot micșora acțiunea stabilizatoare a acizilor, în deosebi folosirea bazelor, trebuie evitată sau luată în considerație la calcularea cantității de acid folosită. De asemenea trebuie, în mod corespunzător, selectați solvenții.

Detaliile ulterioare ale invenției vor fi ilustrate în următoarele exemple.

Analiza substanțelor folosite și separate a fost efectuată prin metoda cromatografică de lichide de înaltă performanță (HPLC).

Conținutul de apă în substanțe constituie mai puțin de 0,1 mas.%.

Exemplul 1.

Se conectează în lanț 7 reactoare cu capacitatea de 750 ml., utilate cu frigider și malaxor. Primul reator se răcește până la 0°C, al doilea - până la 8°C și apoi succesiv - până la 14,15 10,0 și -10°C. În reactoare se adaugă 100 g izomeri 1RcisS și 1ScisR (Ia) și IRtransS și 1StransR (Ib) în raport (Ia):(Ib)=40:60 și 95% de ester α -cian-(m-fenoxibenzil) al acidului 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorvinil)-ciclopropan-carboxilic (cipermetrina). În primul și al doilea reactor se adaugă, de asemenea, 30 ml de izopropanol și 30 ml trietilamină și suplimentar în al treilea reactor - 40, în al patrulea - 80, în al cincilea - 120, în al șaselea - 160 și în al șaptelea - 200 ml izopropanol. Amestecul se termostatează, fiind agitat intens. În primul reactor se adaugă 100 g de cipermetrină uleioasă, ce conține toți cis- și trans-izomerii în raport de 41:59, puritatea de 94% mas. și 30 ml izopropanol. Amestecul se agită continuu și peste 12 ore în primul reactor se introduc 30 ml de trietilamină. Jumătate din amestecul diluat se trece în reactorul următor și procesul de adăugare a cipermetrinei și izopropanolului în primul reactor se repetă. Peste 12 ore amestecul din primul reactor se diluează cu 30 ml trietilamină și jumătate din amestecul din reactorul doi se transferă în al treilea, iar jumătate din conținutul primului reactor se transferă în al doilea reactor. Apoi 100 g de cipermetrină și 30 ml de alcool izopropilic dinnou se adaugă în primul și peste 12 ore, agitând permanent, conținutul primului reactor se dizolvă cu 30 ml de trietilamină, în alt treilea reactor se adaugă 40 ml de izopropanol și jumătate din amestec se transferă din al treilea în al patrulea reactor, din al doilea - în al treilea, iar din primul - în al doilea reactor.

Repetând procesul de alimentare cu cipermetrină și izopropanol, după o agitare de 12 ore și de transfer a substanțelor, în primul reactor se adaugă 30 ml trietilamina, iar în al 3,4,5,6 și al 7 reactor se adaugă câte 40 ml izopropanol. Jumătate din amestec dintr-un reactor se transferă în următorul, iar substanța obținută la sfârșitul lanțului de reactoare se filtrează. Succesiunea completă a operațiilor se repetă fiecare 12 ore. Substanța filtrată, cu un conținut de 0,1% mas. de formaldehidă, se spală cu izopropanol, ce conține 0,5% acid acetic, și se usucă la temperatura camerei. De fiecare dată se obțin 85 g de substanță cristalină de culoare albă ca zăpada.

Raportul izopropanol: cipermetrină în reactoare

reactorul	1	2	3	4	5	6	7
izopropanol	3	3	7	11	15	21	23
cipermetrină	10	10	10	10	10	10	

Puritatea: 97% mas., pentru perechea izomerilor Ia - 38,5% mas.% și 58,5 mas.% - pentru perechea izomerilor Ib.

Temperatura de topire 63°C. Randamentul în raport cu substanța inițială: 85%.

Exemplul 2.

Se conectează în serie 7 reactoare cu capacitatea de 750 ml., utilate cu frigider și agitator. Primul reactor se răcește până la 20°C, al doilea - până la 25°C, al treilea - până la 25°C, al patrulea - până la 20°C, următoarele reactoare se răcesc până la o temperatură cu 5°C mai joasă decât temperatura reactorului precedent. În reactoare se adaugă 100 g de perechi de izomeri (Ib), cu un conținut, de cel puțin, 95% de substanța cristalină finală. În primul și al doilea reactor se adaugă 30 ml de trietilamina și 30 ml izopropanol. Suplimentar în al treilea reactor se adaugă 40, în al patrulea - 80, în al cincilea - 120, în al șaselea - 180 și în al șaptelea - 200 ml izopropanol. Amestecul se termostatează, fiind intens agitat și apoi în primul reactor se adaugă 100 g de cipermetrină uleioasă, ce conține toți transizomerii de o puritate medie - 94% mas. sau cipermetrină topită și 30 ml izopropanol. Peste 12 ore, după ce au fost agitați componenții, în primul reactor se adaugă 30 ml trietilamină. Jumătate din amestecul diluat se transferă în reactorul următor și procesul de adăugare a cipermetrinei și izopropanolului se repetă. Peste 12 ore amestecul din primul reactor se diluiază cu 30 ml de trietilamină jumătate din amestecul din reactorul doi se transferă în reactorul trei, iar jumătate din conținutul reactorului trei se transferă în al patrulea reactor. Apoi, în primul reator din nou se adaugă 100 g de cipermetrină și 30 ml de alcool izopropilic. Peste 12 ore după agitare, în primul reactor se adaugă 30 ml trietilamină, iar în al treilea - 40 ml de trietilamină. Jumătate din conținutul reactorului trei se transferă în reactorul patru și din doi - în al trei, apoi din primul reactor - în al doilea. După repetarea proceselor de adăugare a cipermetrinei și izopropanolului, peste 12 ore după agitare, în primul reactor se adaugă 30 ml de trietilamină, iar în al 3,4,5,6 și al 7 reactor - 40 ml izopropanol. Jumătate din conținutul reactorului se transferă în următorul reactor și substanța formată la capătul liniei de reactoare, se filtrează. Succesiunea completă a operațiilor se repetă fiecare 12 ore. Filtratul cu un conținut de 0,05% mas. formaldehidă, se spală cu izopropanol, ce conține 0,5% mas. acid ftalic, și se usucă la temperatura camerei. De fiecare dată se formează 85 g de substanță cristalină de culoare albă ca zăpada, ce conține 98% perechi de izomeri Ia.

Raporturile izopropanol: cipermetrină în reactoare

reactorul	1	2	3	4	5	6	7
izopropanol	3	3	7	11	15	21	23
cipermetrină	10	10	10	10	10	10	10

Temperatura de topire 80°C.

Exemplu 3.

Procesul decurge așa, cum este descris în exemplu 1, cu excepția că drept substanță inițială se folosește cipermetrina cu un conținut de izomeri cis-trans în raport de 1:1, iar ca agent de cristalizare se ia cristalul, ce conține izomerii Ia și Ib în raport de 1:1 de o concentrație, cel puțin, 95%. Se formează 85 g substanță cristalină albă ca zăpada. Raporturile în reactoare sunt identice celor din exemplul 1.

Puritatea: 97% mas..

Raportul izomerilor - Ia:Ib=48:49.

Temperatura de topire: 65°C.

Exemplul 4.

Procesul decurge asemănător celui descris în exemplele 1-3, cu excepția, că substanța formată cu un conținut de 0,2 mas.% formaldehidă se acidulează cu o soluție apoasă de 0,2% mas. acid clorhidric, se extrage la o încălzire până la 65°C cu folosirea a 500 ml de heptan și se spală la o temperatură ridicată cu 50 ml soluție de acid clorhidric 1%, 100 ml apă și 100 ml soluție saturată de clorură de sodiu. Amestecul se cristalizează la o răcire continuă până la -5°C. Sedimentul se filtrează și se usucă. De fiecare dată se formează 87 g de produs cristalin de culoare albă.

Raporturile izopropanol: cipermetrină sunt aceleași, ca și în exemplele 1 și 2.

Puritatea: 98,5% mas..

Raportul izomerilor: Ia:Ib=39,0:59,5.

Temperatura de topire: 65°C.

Exemplul 5.

Procesul decurge analog procesului descris în exemplul 1, cu excepția, că substanța finală, cu un conținut de 0,3% mas. formaldehidă, se acidulează cu 0,3 mas.% acid clorhidric. Amestecul se extrage cu dicloretan, stratul organic se spală cu 50 ml soluție apoasă de 1% mas. acid clorhidric și de două ori se vaporizează cu 100 ml apă și se dizolvă într-o cantitate dublă de metanol. Cristalizarea are loc la o răcire treptată până la -5°C. De fiecare dată se formează 86 g de substanța cristalină de culoare albă ca zăpada. Raporturile izopropanol: cipermetrină sunt identice celor din exemplul 1.

Puritatea: 98% mas..

Raportul izopropanol: Ia:Ib=39:59.

Temperatura de topire: 63°C.

Exemplul 6.

Procesul decurge analog celui descris în exemplul 1, cu excepția, că substanța finală se neutralizează cu 2% mas. acid clorhidric, se extrage cu acetat de etil și stratul organic se spală de 5 ori cu 50 ml soluție apoasă de 0,5% mas. acid ftalic cu un conținut de 0,1% mas. formaldehidă. După evaporare se dizolvă într-un volum dublu de soluție de 2% mas. acid ftalic și metanol. Cristalizarea decurge la o răcire treptată până la -5°C. Cristalele se filtrează și se usucă. Se formează 86 g substanță cristalină de o culoare albă ca zăpada.

Raportul izopropanol: cipermetrină e identic celui din exemplul 1.

Puritatea: 98% mas.

Raportul de izomeri: Ia:Ib=39:59.

Raporturi izomerilor rămâne constant și la expirarea termenului de utilitate - după 12 luni.

Temperatura de topire: 63°C.

Exemplul 7.

Procesul decurge analog celui descris în exemplul 1 cu excepția, că după inițierea procesului în circuitul de reactoare se adaugă cipermetrina de puritate 99,5% mas., cu un conținut de cis- și trans-izomeri în raport de 4:6. Fiecare 24 ore se efectuează transferul substanței. La capătul lanțului de reactoare, suspensia obținută se acidulează cu o soluție apoasă, ce conține 0,4% mas. formaldehidă și 2% mas. acid clorhidric, se extrage cu 500 ml (433 g) xilen și se spală cu 50 ml de soluție apoasă de 2% mas. acid ftalic și 100 ml (1%) soluție de acid maleinic. Astfel se obține 535 g soluție Chinmix, ce conține 6,9% perechi de izomeri Ia, 10,6% perechi de izomeri Ib, 0,35% perechi de izomeri Ic și 0,28% perechi de izomeri Id.

Raportul izopropanol: cipermetrină este identic celui din exemplul 1.

Exemplul 8.

Procesul decurge analog celui descris în exemplul 1, cu excepția, că substanța formată la capătul lanțului de reactoare se acidulează cu o soluție apoasă ce conține 0,2% mas. acid clorhidric și 0,4% mas. formaldehidă.

Amestecul se extrage cu 400 ml de eter de petrol (100-120) la încălzire până la 60°C, stratul organic se spală cu o soluție apoasă ce conține 0,1% mas. formaldehidă și 0,1% mas. acid clorhidric, iar apoi cu 50 ml de soluție ce conține 1% mas acid clorhidric și 0,1% mas. formalină, 50 ml apă și 50 ml soluție apoasă cu un conținut de 5% mas. acid dietilmalonic. Se separă stratul organic și soluția se cristalizează la o răcire lentă. După filtrare și uscare se formează 88 g de amestec cristalin de culoare albă ca zăpada de izomeri Ia: Ib = 39,0:59,5.

Raportul izopropanol: cipermetrină este același, ca și în exemplul 1.

Puritatea: 98% mas.

Temperatura de topire: 65°C.

Exemplul 9

Procesul decurge analog celui descris în exemplul 8, cu excepția, că după spălarea cu soluția de acid malonic în ultima etapa de lucru se folosesc 50 ml apă și se separă stratul organic. În soluție se adaugă 0,2 ml propanol ce conține 0,04 g de acid malonic.

Amestecul se cristalizează la o răcire lentă. După filtrare și uscare se obțin 87 g de substanța cristalină, care reprezintă un amestec de izomeri Ia:Ib=39,0:59,5.

Raportul izopropanol: cipermetrină este identic celui din exemplul 1.

Puritatea: 98,5% mas.

Temperatura de topire: 64-66°C.

Raportul izomerilor rămâne constant la expirarea termenului de utilitate - după 12 luni.

Exemplul 10.

Testarea stabilității. 1 g de substanță preparată, conform procedurii descris în exemplele 1-8, se dizolvă în 2 ml de toluen și această soluție se diluează cu 8 ml etanol anhidru, se adaugă 10% vol. soluție de trietilamină. Soluțiile se expun la temperatura camerei timp de o săptămână și apoi se analizează compoziția izomerică a substanței

$$X=Ic+Id$$

$$Y=Ia+Ib$$

Izomerul	cantitatea soluției de trietilamină (ml)					
	0	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
X(%)	2	2	2	20	48	47
Y(%)	96	96	96	78	49,5	48

Exemplul 11.

200 g de amestec de reacție, ce conține substanța cristalină preparată, conform procedurii descris în exemplul 1, se introduce într-o instalație dotată cu încălzitor, malaxor și care se descarcă prin fund. Amestecul se acidulează la o agitare continuă cu o soluție apoasă ce conține 2 mas.% acid clorhidric și 0,2 mas.% formaldehidă până la pH=2. După o agitare timp de 15 min, se verifică pH-ul soluției și se topește suspensia cristalină până la emulsie, prin încălzire până la 60°C. Peste 15 min cipermetrina uleioasă se sedimentează și se elimină. Substanța caldă se adaugă în 150 ml de izopropanol, ce conține 1% mas. acid maleinic, se cristalizează după o răcire lentă și se însemânțează cu cristale. Cristalele albe ca zăpada sedimentate, se filtrează, se spală cu 50 ml izopropanol glacial ce conține 1% mas. acid maleinic și se usucă. Astfel, se formează 56 g de substanță cristalină albă ca zăpada.

Temperatura de topire: 62,5-63°C.

Puritatea: 97% mas.

Raportul izomerilor: Ia:Ib=38,5:58,5

Randamentul, în raport cu cantitatea de substanță inițială, constituie 88%.

Exemplul 12.

Procesul decurge în conformitate cu descrierea prezentată în exemplul 1 însă într-un volum de 1000 ori mai mare. Încărcarea și eliminarea substanței are loc continuu.

Se utilizează următoarele fluxuri de substanțe:

Ordinea reactoarelor	Fluxul de substanță la intrare (kg/oră)				Fluxul de substanță la eșire (kg/oră)
	cipermetrină	reactorul precedent	trietanola- mina	acidul izoftalic	
1	8,33	0	1,83	2,0	12,16
2	0	12,16	0	0	12,16
3	0	12,16	0	2,6	14,76
4	0	14,76	0	2,6	17,36
5	0	17,76	0	2,6	19,96
6	0	19,96	0	2,6	22,56
7	0	22,56	0	2,6	25,16

Conform procedurii descris în exemplul 1, se prepară în mediu pe zi câte 171 kg de substanță.

Exemplul 13.

Procesul se petrece în conformitate cu descrierea exemplului 12, însă ca substanță inițială se ia trans-cipermetrina uleioasă și în fiecare reactor se introduce substanța cristalină ce conține 93% izomeri Ib. Amestecul se menține la temperaturile după condițiile exemplului 2. Apoi trietilamina, cu viteza fluxului de 1,83 kg/oră, se transferă în al doilea reactor, fapt ce sporește capacitatea substanței din primul reactor de a forma cristale.

Astfel, se formează 173,2 kg de substanță cristalizată albă ca zăpada, ce conține 98,1% de cuplul izomeri Ib cu temperatura de topire 80,5°C.