

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

| | |
|----------------------------|--------------|
| (11) ES | (12) A1 |
| (21) NUMERO | 478.406 |
| (22) FECHA DE PRESENTACION | 23 FEB. 1979 |



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|--|----------------------------------|--|
| (30) PRIORIDADES: (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
| CI-1813 | 23 Febrero 1978 | Hungría |
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (61) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C07C 69/76 // A01M 9/24 | --- |
| (54) TITULO DE LA INVENCION | | |
| "Procedimiento de preparar compuestos ópticamente activos y racémicos" | | |
| (71) SOLICITANTE (ES) | | |
| CHINOIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA RT. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| 1-5, Tó-utca, 1045 Budapest, Hungría | | |
| (72) INVENTOR (ES) | | |
| István Székely, Marianna Lovász née Gáspár, Gábor Kovács, Rudolf Soós, Lajos Nagy y Béla Kószegi | | |
| (73) TITULAR (ES) | | |
| | | |
| (74) REPRESENTANTE | | |
| M. Curell Sufiol | | |

24967-77 FG/Ny - Case 563
EX-HU-III

UNE A-4 MOD. 3106

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

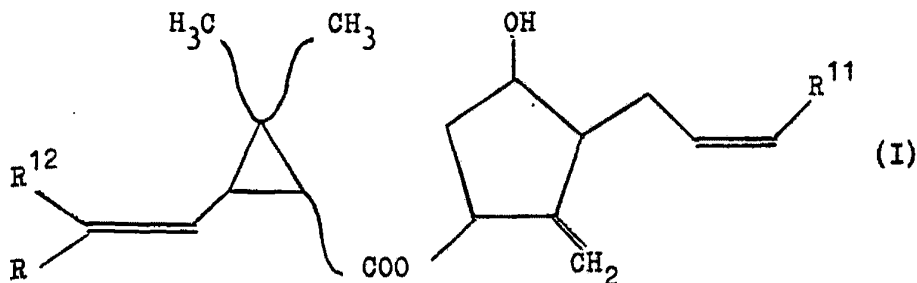
solicitada en España a favor de CHINOIN GYÓGYSZER ÉS
VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA RT., de nacionalidad húngara, domi
ciliada en 1-5, Tó-utca, 1045 Budapest, Hungría por "Procedi
miento de preparar compuestos ópticamente activos y racémi
cos", con prioridad de la solicitud húngara CI-1813 de fecha
23 Febrero 1978. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de nue
vos compuestos químicos. - - - - -

Según una característica de la presente invención
se proveen nuevos compuestos ópticamente activos y racémicos
de la fórmula I - - - - -

5.



en la cual - - - - -

R^{11} es un grupo alquilo inferior de cadena recta o ramificada o 1-alquenilo o hidrógeno; - - - - -

5. R y R^{12} pueden ser iguales o diferentes y pueden significar hidrógeno, halógeno o alquilo inferior de cadena recta o ramificada y uno de los símbolos R y R^{12} puede representar también alcóxicarbonilo inferior; - - - - -

el enlace \sim representa una configuración alfa y/o beta y

el enlace $—$ representa una configuración beta. - - - - -

10. Los nuevos compuestos de la fórmula I poseen propiedades insecticidas y son intermedios útiles en la preparación de piretroides insecticidas. - - - - -

15. La expresión "grupo alquilo inferior de cadena recta o ramificada" designa grupos alquilo que tienen de 1 a 6 y, preferentemente, de 1 a 4 átomos de carbono (tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, etc.). La expresión "halógeno" comprende los átomos de flúor, bromo, cloro y yodo. La expresión "1-alquenilo" designa grupos 1-alquenilo que tienen de 2 a 6 átomos de carbono (por ejemplo vinilo).

20. La porción alcóxi del grupo alcóxicarbonilo inferior tiene de 1 a 6 y, preferentemente, de 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo grupos metóxicarbonilo, etóxicarbonilo, etc.).

Los símbolos R y R¹² significan preferentemente me
tilo. - - - - -

Los representantes particularmente preferidos de
los compuestos de la fórmula I son los siguientes derivados:

5. 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-
4beta-il-(+)-trans-crisantemato; - - - - -

1beta-hidroxi-2beta(pent-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-
4beta-il-(+)-trans-crisantemato; - - - - -

10. 1beta-hidroxi-2beta-(prop-2-enil)-3-metilenciclopentano-4be
ta-il-(+)-trans-crisantemato; - - - - -

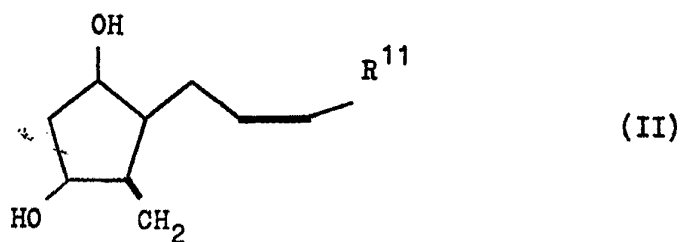
1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-
4beta-il- $\sqrt{2}$, 2-dimetil-3S-(2, 2-diclorovinil)-ciclopropano-1-
carboxilato $\sqrt{7}$; - - - - -

15. 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-
4beta-il- $\sqrt{2}$, 2-dimetil-3-(2, 2-difluovinil)-ciclopropano-1-car
boxilato $\sqrt{7}$. - - - - -

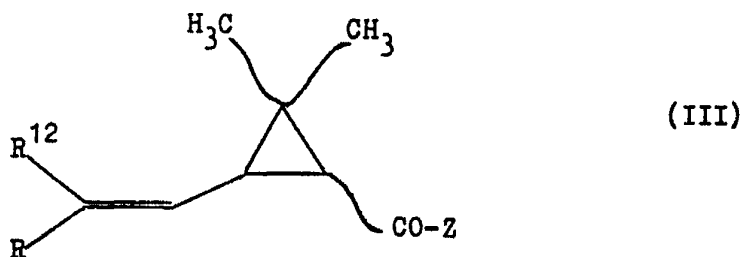
Los compuestos de la fórmula I pueden presentarse
en forma ópticamente activa o racémica. La invención cubre
la preparación de ambas formas, es decir la ópticamente acti
va y la racémica. - - - - -

Más particularmente, según la presente invención
se provee un procedimiento para la preparación de los com-

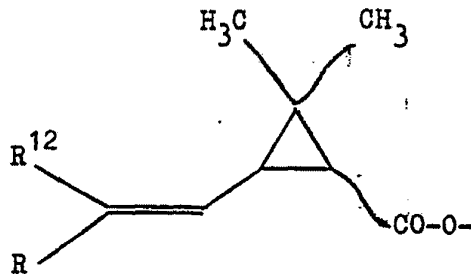
puestos de la fórmula general I que comprende hacer reaccionar un derivado 1,4-dihidroxi-3-metilenciclopentano 2-substituido, ópticamente activo o racémico, de la fórmula II - - -



5. en la cual R^{11} y --- tienen el mismo significado que se ha indicado anteriormente, con un derivado de ácido crisantémico de la fórmula III - - - - -



10. en la cual R , R^{12} , \sim y --- tienen el mismo significado que se ha indicado anteriormente y Z significa halógeno, mesilo, tosilo, imidazolilo, o un grupo de la fórmula -O-CO-Q en la cual Q es un grupo alquilo o alcoxi, de cadena recta o ramificada, opcionalmente substituido con halógeno, o un grupo arilo, ariloxi, aralquilo o aralcoxi, o Z significa un grupo de la fórmula IV - - - - -



(IV)

en la cual R, R¹², ~ y — son como se ha indicado anteriormente, en un disolvente orgánico aprótico inerte, en presencia de una base. - - - - -

- En el procedimiento de la presente invención el di
5. solvente orgánico aprótico inerte puede ser preferentemente un hidrocarburo aromático (por ejemplo benceno, tolueno, etc.), un disolvente del tipo éter (tal como tetrahidrofurano o dioxano) o un hidrocarburo halogenado (por ejemplo cloruro de metileno o dicloroetano). También puede utilizarse
 10. un disolvente del tipo amida de ácido (por ejemplo dimetilformamida). Se puede proceder de una forma particularmente preferible utilizando 1,5-diaza-biciclo[4,3,0]non-5-en (que a continuación se denomina "DBN") o 1,5-diaza-biciclo[5,4,0]undec-5-en (que a continuación se denomina "DBU"). - - - -
 15. En la reacción pueden utilizarse bases inorgánicas u orgánicas. Se puede utilizar preferentemente una base amínica terciaria orgánica tal como trietilamina, piridina, imidazol, DBN o DBU. En el símbolo Q la porción arilo de los grupos arilo, ariloxi, aralquilo o aralcoxi puede ser un radical aromático que tenga 6-10 átomos de carbono (por ejemplo
 - 20.

- fenilo o naftilo que pueden estar opcionalmente substituidos pero que preferentemente son un radical fenilo insubstituido). En la definición del símbolo Q la porción alquilo del grupo alquilo, alcoxi, aralquilo o aralcoxi puede contener 1-10 y, preferentemente, 1-4 átomos de carbono y puede ser un grupo alquilo de cadena recta o ramificada. - - - - -
- 5.

- La reacción puede realizarse preferentemente disolviendo el derivado de ácido activado de la fórmula III en un disolvente orgánico aprótico inerte, añadiendo una base adecuada (por ejemplo una amina terciaria) a la disolución y añadiendo después la disolución del material de partida ciclopentánico de la fórmula II formada con un disolvente orgánico aprótico inerte. - - - - -
- 10.

- También se puede actuar preferentemente por formación in situ del derivado de ácido crisantémico activado de la fórmula III en un disolvente orgánico aprótico inerte y por adición, después, del derivado ciclopentánico de la fórmula II a acilar. Dicha formación in situ de los materiales de partida de la fórmula III es particularmente ventajosa si Z significa mesilo, tosilo, imidazolilo o -O-CO-Q. La temperatura de reacción puede variar dentro de amplios límites; preferentemente se puede trabajar a 0-80°C. Bajo tales circunstancias la reacción tiene lugar en un tiempo de 1 a 60 horas, según la definición del símbolo Z. El compuesto de la fórmula I así obtenido puede recuperarse por métodos conocidos, preferentemente por extracción, y puede purificarse por
- 15.
- 20.
- 25.

medio de cromatografía. - - - - -

- Los materiales de partida a base de 1,4-dihidroxi-3-metilciclopentano 2-substituido de la fórmula II pueden prepararse de manera conocida [Tetrahedron Letters 50, 4639-42 (1976)]7, sometiendo 3,3aalfa,4,5,6aalfa-hexahidro-2-oxo-4alfa-hidroximetil-5beta-hidroxi-2H-ciclopentano [b]furanos a halogenación selectiva del grupo hidroximetílico, reduciendo el grupo oxo del derivado 4alfa-halogenometilo así obtenido, alquilizando el derivado lactol así formado con un fosforano de la fórmula VI y escindiendo haluro de hidrógeno del compuesto así obtenido. - - - - -
- 5.
- 10.

Los compuestos de la fórmula I así obtenidos pueden convertirse en piretroides que tienen efecto insecticida por medio de una redistribución oxidativa. - - - - -

15. Los compuestos de la fórmula I poseen propiedades insecticidas. - - - - -

- Según otra característica de la presente invención se proveen composiciones insecticidas que comprenden como ingrediente activo un compuesto de la fórmula I en mezcla con vehículos o diluyentes adecuados, inertes, sólidos, líquidos o gaseosos, y si se desea aditivos tales como agentes de actividad superficial. - - - - -
- 20.

La composición puede acabarse por métodos y en for

- mas que se utilizan en general en la fabricación de insecticidas. Así, puede formularse como polvos de espolvoreo, gránulos, mezclas de polvos humectables, dispersables o solubles, gránulos, pulverizaciones, disoluciones, emulsiones o aerosoles. Los vehículos pueden ser sólidos (por ejemplo harinas orgánicas o inorgánicas, arcilla china, caolín, arcilla atapulgita, tierra de batán, etc.), líquidos (por ejemplo agua), disolventes orgánicos (tales como cetonas, por ejemplo acetona; hidrocarburos, por ejemplo benceno, tolueno; hidrocarburos halogenados, etc.) o diluyentes gaseosos (por ejemplo bióxido de carbono o hidrocarburos halogenados o mezclas de los mismos). - - - - -
- 5.
- 10.

- Las composiciones pueden contener también surfactantes. Estos agentes de actividad superficial pueden ser los utilizados en general en la fabricación de insecticidas y pueden ser de carácter catiónico, aniónico o no iónico. -
- 15.

- La actividad insecticida de los compuestos de la fórmula I se demuestra por medio de resultados de ensayo obtenidos con *Musca doméstica* y *Blatta germánica*; dosis: 2-5 $\mu\text{g}/\text{insecto}$; método: técnicas de exposición tópica. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla I (los símbolos se refieren a la fórmula I): - - - - -
- 20.



Tabla I

| R | R ¹² | R ¹¹ | KD ₅₀ (minutos) | Mortalidad (en %) después de 24 ho- ras |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------------------|---|
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 40 | 100 |
| CH ₃ | CH ₃ | H | 45 | 100 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₂ =CH- | 20 | 100 |
| Cl | Cl | CH ₃ | 50 | 60 |
| Br | Br | CH ₃ | 50 | 65 |
| F | F | CH ₃ | 25 | 50 |

Otros detalles de la presente invención se halla-
rán en los Ejemplos que no están destinados a limitar la in-
vención. -----

Ejemplo 1

5. Se mezclan 2,1 g de 1beta,4beta-dihidroxi-2beta-
(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano y 4 ml de benceno
anhidro y se enfrían a 10°C, después de lo cual se añaden
1,2 ml de piridina y, a 10-15°C, se añade gota a gota una di-
solución de 2,43 g de cloruro de ácido (+)-trans-crisantémi-
co en 20 ml de benceno. La mezcla de reacción se agita a tem-
peratura ambiente durante 40 horas. La reacción es seguida
por cromatografía en capa delgada (gel de sílice; disolvente
de elución: mezcla al 4:1 de éter de petróleo y acetato de
etilo). -----
- 10.
15. La mezcla de reacción se diluye con benceno y se la

va con ácido clorhídrico 1 N. La fase ácida se extrae con benceno y las capas orgánicas se combinan, se extraen con una disolución acuosa de bicarbonato sódico al 5% y se secan sobre sulfato sódico anhidro y se separa benceno por destilación. Se obtienen 3,5 g de 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato bruto. - - - - -

El producto se somete a cromatografía en gel de sílice. Se obtienen 2,83 g del compuesto puro. Rendimiento: 71,3%. - - - - -

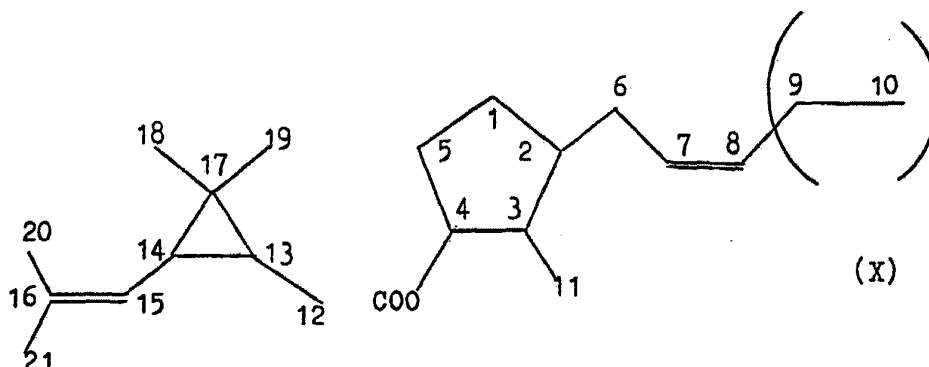
$R_f = 0,53$ (sobre una placa de gel de sílice "G Merck"; disolvente de elución: mezcla al 4:1 de éter de petróleo y acetato de etilo). - - - - -
IR (película): $\nu_{max} = 3500, 2940, 1725, 1430, 1380, 1180, 1150, 1110$ y 850 cm^{-1} . - - - - -

Se obtienen los mismos resultados si la piridina se substituye por una cantidad equimolar de trietilamina. -

Espectro de RMN (en CDCl_3): $\delta = 4,2$ (m, 1H, H-1), 4,92 (m, 1H, H-4), 5,4-5,7 (m, 3H, H-7, H-8, H-15), 5,2 y 5,34 (m, 2H, H-11), 1,12 y 1,27 (s y s, 3H y 3H, H-18, H-19), 1,71 (s, 6H, H-20, H-21). - - - - -

(El número entre paréntesis significa el número

del átomo de carbono al que está enlazado el protón; la numeración se indica en la fórmula X). - - - - -



Ejemplo 2

5. Se disuelve 0,358 g de ácido (+)-trans-crisantémico en 3 ml de benceno anhidro, después de lo cual se añaden 2,94 ml de trietilamina. A la suspensión se le añaden gota a gota 272 mg (226 μ l) de bencilcloroformiato. A la suspensión formada se le añade una disolución de 270,6 mg de 1beta,4beta-dihidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano y 10. 2 ml de benceno. La mezcla de reacción se agita a 70°C durante 16 horas. La reacción es seguida por cromatografía en capa delgada (placa de gel de sílice; agente de elución: mezcla al 4:1 de éter de petróleo y acetato de etilo). - - - -

La mezcla de reacción se trata según el Ejemplo 1. 15. Se obtienen 320 g de 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato bruto y 158 mg de 1 beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato puro. Rendimien-

to: 31%. - - - - -

Los datos fisicoquímicos de este producto corresponden al del Ejemplo 1. - - - - -

Ejemplo 3

5. Se realiza el proceso según el Ejemplo 2 excepto que el bencilcloroformiato se substituye por una disolución de 298,8 mg de cloruro de ácido (+)-trans-crisantémico en 1 ml de benceno, que se añade a la disolución de ácido (+)-trans-crisantémico, trietilamina y benceno. Se obtienen
10. 137,6 g de 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato. Rendimiento: 27%. Los datos físicos se corresponden con los datos obtenidos con el compuesto del Ejemplo 1. - - - - -

Ejemplo 4

15. Se realiza el proceso según el Ejemplo 2 excepto que en vez de bencilcloroformiato se añaden 182,1 g de cloruro de metansulfonilo disueltos en 1 ml de benceno a la disolución de ácido (+)-trans-crisantémico, benceno y trietilamina. Se obtienen 208,9 g de 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato.
20. Rendimiento: 41%. El producto es idéntico al producto del Ejemplo 1. - - - - -

Se obtienen resultados similares cuando se substituye el cloruro de metansulfonilo por cloruro de p-toluensulfonilo. - - - - -

Ejemplo 5

5. Se realiza el proceso según el Ejemplo 2 excepto que en vez de bencilcloroformiato se añaden 191,8 mg de cloruro de pivaloilo a la disolución de ácido (+)-trans-crisantémico, trietilamina y benceno. Se obtienen 127,4 mg (25%) de 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato. El producto es idéntico al producto del Ejemplo 1. - - - - -
- 10.

Ejemplo 6

15. Se realiza el proceso según el Ejemplo 1 excepto que se substituyen los 2,1 g de 1beta,4beta-dihidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano por 2,26 g de 1beta,4beta-dihidroxi-2beta-(pent-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano. Se obtienen así 2,9 g (70,5%) de 1beta-hidroxi-2beta-(pent-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato. - - - - -

20. $R_f = 0,55$ (placa de gel de sílice 60 F₂₅₄ Merck; disolvente de elución: mezcla al 4:1 de éter de petróleo y acetato de etilo). - - - - -

M' RMN (CDCl₃) delta : 4,2 (m, 1H, H-1), 4,92 (m, 1H, H-4),

5,4-5,7 (m, 3H, H-7, H-8, H-15), 0,99 (t, 3H, H-10),
5,2 y 5,34 (m, 2H, H-11); 1,12 y 1,27 (s y s, 3H y
3H, H-18 y H-19), 1,71 (s, 6H, H-20, H-21). - - -

C-13 espectro RMN delta ppm : C-1 72,30; C-2 49,19; C-3

5. 151,7; C-4 74,48; C-5 40,30; C-6 24,99; C-7 126,84;
C-8 121,14; C-9 20,68; C-10 14-25; C-11 111,36;
C-12 172,17; C-13 34,99; C-14 32,80; C-15 133,06;
C-16 135,52; C-17 28,73; C-18 20,44; C-19 22,21;
C-20 25,50; C-2 18,47. - - - - -

10. Ejemplo 7

Se realiza el proceso según el Ejemplo 1 excepto
que los 2,1 g de 1beta,4beta-dihidroxi-2-(but-2-cis-enil)-3-
metilenciclopentano se substituyen por 1,91 g de 1beta,4be-
ta-dihidroxi-2beta-(prop-2-enil)-3-metilenciclopentano. Se
15. obtienen 2,87 g (76%) de 1beta-hidroxi-2beta-(prop-2-enil)-
3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato. - - -

R_f = 0,52 (placa de gel de sílice 60 F₂₅₄ Merck, agente de
elución: mezcla al 4:1 de éter de petróleo y aceta
to de etilo). - - - - -

20. Espectro de RMN (CDCl₃) delta : 4,22 (m, 1H, H-1); 4,95 (m,
1H, H-4), 5,38-5,72 (m, 4H, H-7, H-8 H-8, H-15),
5,2 y 5,34 (m, 2H, H-11), 1,12 y 1,26 (s y s, 3H y
3H, H-18 y H-19), 1,71 (s, 6H, H-20 y H-21). - - -

Ejemplo 8

5. Se realiza el proceso según el Ejemplo 2 excepto que en vez de bencilcloroformiato se añade una disolución de 334 mg de anhídrido trifluoacético en 1 ml de benceno a la disolución de ácido (+)-trans-crisantémico, benceno y trietilamina. Se obtienen 336,4 mg (66%) de 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato. El producto es idéntico al del Ejemplo 1. - -

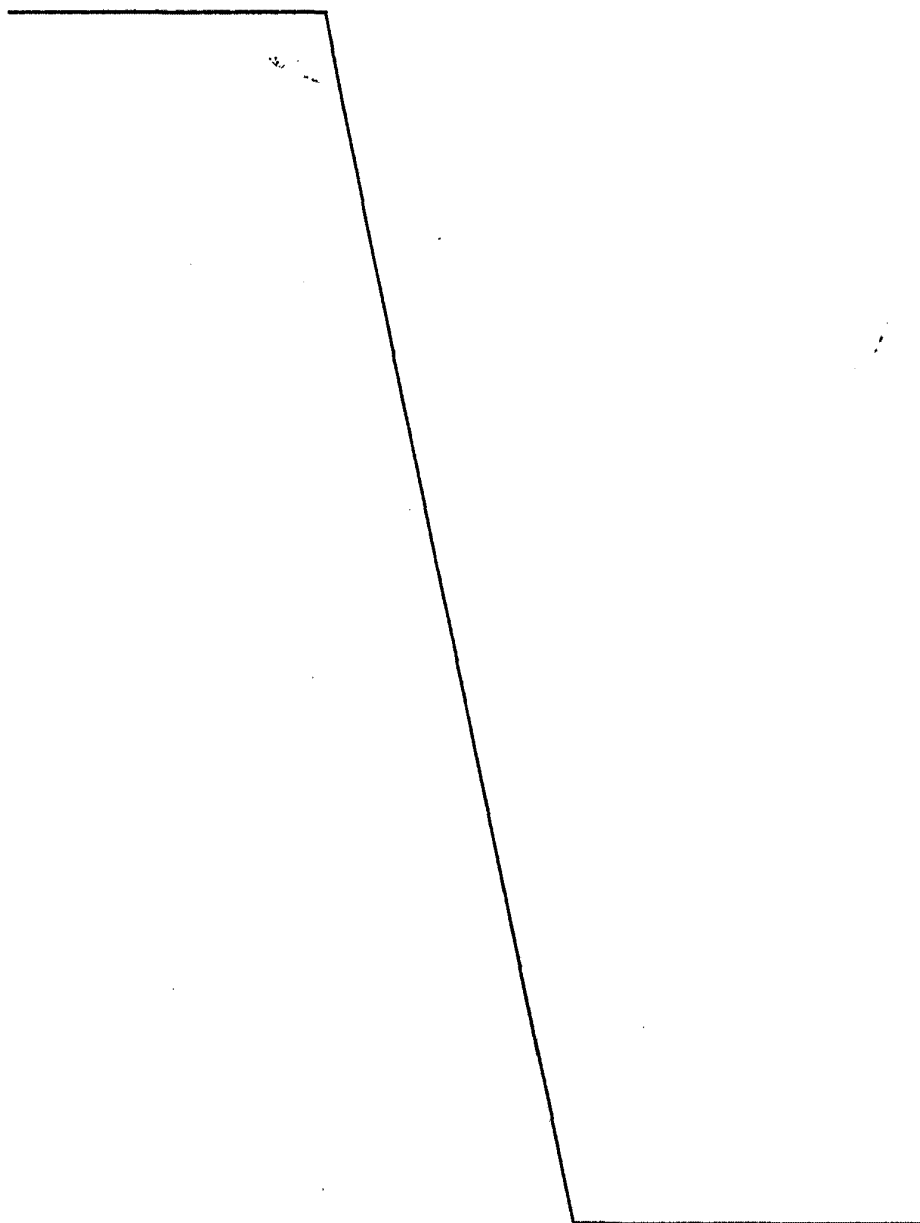
Ejemplo 9

10. Se realiza el proceso según el Ejemplo 2 excepto que al principio se disuelven 181,3 g de ácido trifluoacético en 1 ml de benceno, después de lo cual se añaden 2,94 ml de trietilamina y luego 397 mg de cloruro de ácido (+)-trans-crisantémico. Se obtienen así 219,2 mg (43%) de 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato. El producto es idéntico al del Ejemplo 1.

Ejemplo 10

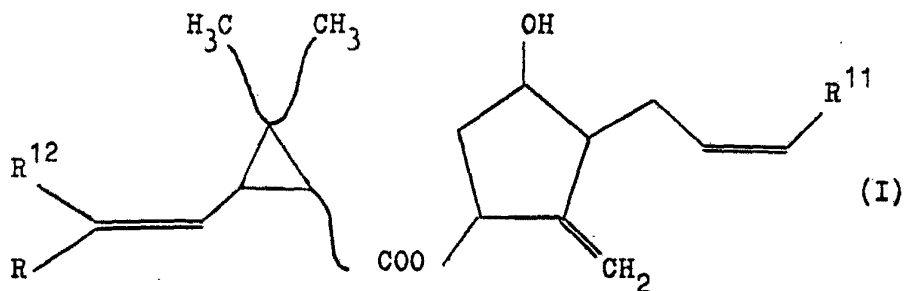
20. Se realiza el proceso según el Ejemplo 9 excepto que los 181,3 g de ácido trifluoacético se substituyen por 289,9 g de imidazol. Se obtienen así 214,1 mg de 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato. Rendimiento: 42%. El producto es idéntico al compuesto preparado según el Ejemplo 1. - - -

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



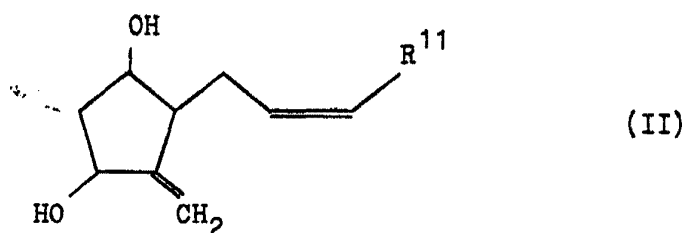
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparar compuestos ópticamente activos y racémicos y, más particularmente, de preparar compuestos ópticamente activos y racémicos de la fórmula I -

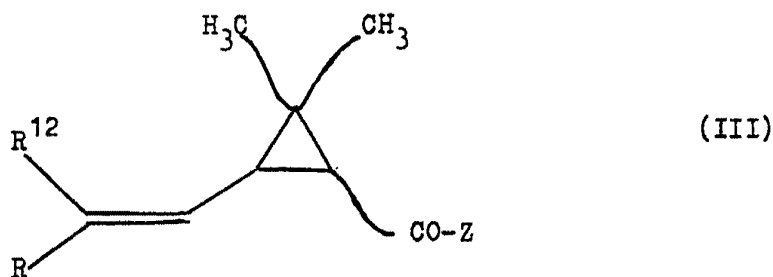


5. en la cual -----
- R¹¹ es un grupo alquilo inferior de cadena recta o ramificada o 1-alquenoilo o hidrógeno; -----
- R y R¹² pueden ser iguales o diferentes y pueden significar hidrógeno, halógeno o alquilo inferior de cadena recta o ramificada y uno de los símbolos R y R¹² puede representar también alcóxicarbónilo inferior; -----
10. el enlace ~ representa una configuración alfa y/o beta y el enlace — representa una configuración beta, -----
- caracterizado porque comprende: -----

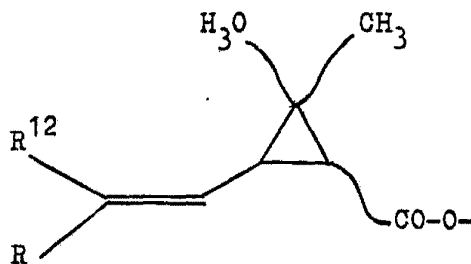
a) hacer reaccionar un derivado 1,4-dihidroxi-3-metilenciclo
pentano 2-substituido, ópticamente activo o racémico, de
la fórmula II - - - - -



5. en la cual R^{11} y --- tienen el mismo significado que se
ha indicado anteriormente, con un derivado de ácido cri-
santémico de la fórmula III - - - - -



10. en la cual R , R^{12} , \sim y --- tienen el mismo significado
que se ha indicado anteriormente y Z significa halógeno, me-
silo, tosilo, imidazolilo o un grupo de la fórmula
-O-CO-Q en la cual Q es un grupo alquilo o alcoxi, de cade-
na recta o ramificada, opcionalmente substituido con halóge-
no, o un grupo arilo, ariloxi, aralquilo o aralcoxi, o Z
significa un grupo de la fórmula IV - - - - -



en la cual R, R¹², ~ y — son como se ha indicado anteriormente, en un disolvente orgánico aprótico inerte, en presencia de una base. - - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende utilizar una base orgánica, preferentemente piridina o trietilamina, como base. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque comprende utilizar benceno como disolvente orgánico aprótico inerte. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende realizar la reacción a 0-80°C. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende utilizar materiales de partida de la fórmula III en la cual Z es halógeno. - - - - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende utilizar mate

riales de partida de la fórmula III en la cual Z es mesilo, tosilato, imidazilo, o un grupo de la fórmula -O-CO-Q en la cual Q es un grupo alquilo o alcoxi inferior de cadena recta o ramificada opcionalmente substituido por halógeno. - - -

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque comprende utilizar materiales de partida de la fórmula III en la cual Z es un grupo de la fórmula -O-CO-CF₃ o -O-CO-C(CH₃)₃. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende utilizar materiales de partida, de la fórmula III en la cual Z es un grupo de la fórmula -O-CO-Q, en la cual Q es un grupo arilo, ariloxi, aralquilo o aralcoxi, preferentemente un grupo -O-CO-O-CH₂-C₆H₅. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende utilizar materiales de partida de la fórmula III, en la cual Z es un grupo de la fórmula IV. - - - - -

20. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque comprende utilizar como material de partida un compuesto de la fórmula III formado in situ en la mezcla de reacción. - - - - -

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, para

la preparación de 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato, caracterizado porque comprende hacer reaccionar 1beta,4beta-dihidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano con cloruro de ácido (+)-trans-crisantémico; o un anhídrido mixto de ácido (+)-trans-crisantémico formado con ácido metansulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido trifluoacético, ácido piválico o bencilcloroformiato; o imidazoluro de ácido (+)-trans-crisantémico. - - - - -

5.

10.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de 1beta-hidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato, caracterizado porque comprende hacer reaccionar 1beta,4beta-dihidroxi-2beta-(but-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano con un compuesto de la fórmula III (en la cual R, R¹², Z, \sim y --- son como se ha indicado en la reivindicación 1). - - - - -

15.

20.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de 1beta-hidroxi-2beta-(pent-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato, caracterizado porque comprende hacer reaccionar 1beta,4beta-dihidroxi-2beta-(pent-2-cis-enil)-3-metilenciclopentano con un compuesto de la fórmula III (en la cual R, R¹², Z, N y --- son como se ha indicado en la reivindicación 1). - - - - -

25.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de 1beta-hidroxi-2beta-(prop-2-enil)-3-metilen

5. ciclopentano-4beta-il-(+)-trans-crisantemato, caracterizado porque comprende hacer reaccionar 1beta,4beta-dihidroxi-2beta-(prop-2-enil)-3-metilenciclopentano con un compuesto de la fórmula III (en la cual R, R¹², Z, \sim y --- son como se ha indicado en la reivindicación 1). - - - - -

15.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARAR COMPUESTOS OPTICAMENTE ACTIVOS Y RACEMICOS". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintidós hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 23 FEB. 1979

P.A. M. CURELL SUÑOL

