

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO	A1
	48 189 1	
	(22) FECHA DE SOLICITACION	
	25 JUN. 1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 28 27 957.4	26 de junio de 1978	R. Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO2C 69/24 / CO2C 31/13 / CO2C 33/05 / CO2C 47/02 / CO2C 47/20 / 261K 1/46	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE CICLOPENTENO VARIAS VECES SUSTITUIDOS.

(71) SOLICITANTE (S)

DRAGOCO GERBERDING & Co.GmbH.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Dragocostraase 1, 3450 Holzminden, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Erich Klein, Dr. Ernst-J. Brunke

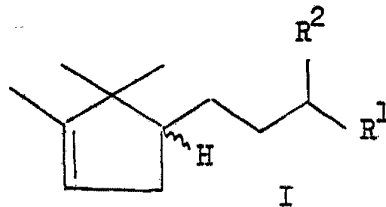
(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

Don José Miguel Gómez-Acebo Pombo

La invención se refiere a nuevos derivados de ciclo-
penteno varias veces sustituidos, de fórmula general I,

5.



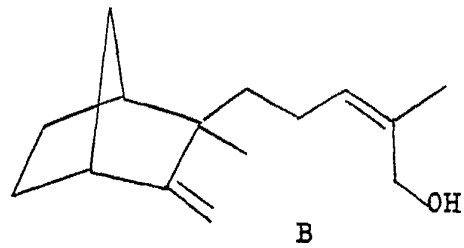
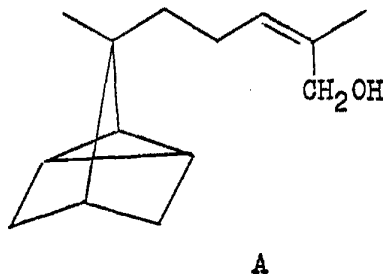
10. donde R^1 significa un grupo alquilo inferior con 1 hasta 3 áto-
mos de carbono, R^2 significa un grupo hidroximetilo, acetoxime-
tilo o formilo y la línea ondulada en el átomo de carbono 1
significa formas etímeras.

15. La invención se refiere además al empleo de los com-
puestos de fórmula general I como aromáticos y, por lo tanto,
también composiciones odoríferas, caracterizadas por un conte-
nido de un compuesto de fórmula general I, así como la obten-
ción de tales compuestos.

20. Se ha descubierto que los nuevos derivados de ciclo-
penteno, varias veces sustituidos, de fórmula general I son
aromáticos valiosos y estables. En especial muestran los deri-
vados saturados en la cadena lateral con R^1 = metilo, etilo o
n-propilo así como R^2 = hidroximetilo unas notas destacadas de
madera de sándolo.

25. El aceite de manguera de sándolo de las indias orien-
tales frecuentemente empleado en la perfumería contiene princi-
palmente los sesquiterpenos α - y β -santalol (A, o bien B),
que también producen el color suave a madera característico
del aceite.

5.



10.

15.

20.

La limitada disponibilidad y el alto precio del aceite de madera de sándalo originaron el desarrollo de síntesis químicas para A y B que, sin embargo, no se pudieron aprovechar industrialmente. Como productos de sustitución sintéticos se emplean hoy día principalmente terpenilciclohexanoles (resumen en: I.S. Aulchenko y L.A. Kheifits, American Perfumer and Cosmetic 1970, 37), que se obtienen por reacción catalizada por ácido de canfeno con derivados de fenol y ulterior hidrogenación catalítica. Aquí se forman mezclas complejas que solo en parte reducida se componen de odorantes eficaces del tipo de madera de sándalo y que frecuentemente están impurificados por los terpenilfenoles.

25.

30.

Se habría de partir fundamentalmente de la consideración de que el logro de una nota de madera de sándalo lo más natural posible hubiese sido de esperar de los compuestos que fuesen estructuralmente similares a los santalolenos A y B arriba mencionados y que mostrasen un tamaño de molécula o bien número de carbonos comparables. Esto implica sin embargo la sintetización de un sistema de anillo relativamente complicado que, como arriba se muestra, exige procedimientos

- y medidas de purificación complicadas, o la introducción de cadenas laterales relativamente largas con correspondiente estructura parcial a un armazón básico más sencillo. Los procedimientos mencionados en último lugar tuvieron poco éxito los resultados con respecto a las tonalidades de olor (resumen en G. Ohloff, Fortschr. Chem. Forsch., tomo 12/2, página 212, 1969). Así se señala en la patente US 4 052 341, además de compuestos de mayor peso molecular o bien de cadena más larga, también el compuesto 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-pentan-2-ol, esto es, un compuesto en el cual al sencillo armazón de anillo de trimetilciclopenteno estar enlazada una cadena lateral más larga conteniendo un grupo hidroxilo secundario. El procedimiento señalado para la obtención industrial de esta sustancia da una mezcla de isómeros que en su mayor proporción contiene 6-(trimetil-ciclopent-3-en-1-il)-hexan-3-ol, de manera que la intensidad y calidad olorosa del producto es menos satisfactorio. La mencionada patente indica que se han de introducir tales cadenas largas con grupos hidroxilo secundarios para lograr la nota de olor deseada.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- En la publicación alemana DOS 1 922 391 se describen canfoleniliden-alcanoles, esto es, canfolenilidenpropanol, 2-canfolenilidenbutanol y canfolenilidenisopropanol que muestran notas de olor que recuedan al almizcle madera de sándalo o bien olor a higos. La desventaja también de estos compuestos es que debido a su insaturación en la cadena lateral, tal y como es frecuente en tales compuestos insaturados, es químicamente poco estable, tiende a reacciones de envejecimiento y, por lo tanto, son poco adecuados como operantes.
- Se ha descubierto ahora sorprendentemente que la estructura parcial saturada con grupo hidroxilo primario (1-hi-

droxi-2-metil-alcalino) de los santaloles, también en combinación con el armazón trimetilciclopenteno, da unas notas de olor excelente si se introducen cadenas laterales más cortas, esto es, si en total se reduce el número de carbonos del compuesto.

5. Así muestra el compuesto 4a (esquema 1) una nota de madera de sándola destacada e intensa. Esto resulta sorprendente que según el actual estado de los conocimientos solamente habrían de mostrar notas de olor de madera de sándolo aquellos compuestos que contuviesen 14 o más átomos de carbono (G. Ohloff, Fortschr. Chem. Forsch., tomo 12/2, página 213, 1969).

10.

Los lo tanto se puede emplear como producto de partida canfolenaldehído (1) que permite una sintetización de cadenas laterales adecuadas y, según prescripciones conocidas (por ejemplo L.C. King y H. Farber, J. Org. Chem. 26, 326 [1961]) se pueden obtener también en grandes cantidades por transposición del α -pinen-epóxido. También los antípodos ópticos del α -pineno de origen natural resultan las formas enantiómeras del canfolenaldehído, que se pueden emplear individualmente o como mezcla. La sintetización de las cadenas laterales se realiza según métodos en sí conocidos (esquemas 1 y 2) y da, contraria a la patente US 4 052 341, productos unitarios.

15.

20.

Mediante reacción según Wittig de 1 con ésteres de ácido α -bromo-alcánico con 3 hasta 5 átomos de carbono en la parte ácido alcánico (incluyendo el grupo carboxilo), preferentemente los ésteres de etilo, según procedimientos en sí conocidos (Helv. Chim. Acta 40, 1242 [1957]) se pueden obtener fácilmente los compuestos insaturados de fórmula I.

25.

Los fosforilidos necesarios para la reacción según Wittig se pueden obtener en forma en sí conocida por actuación de bases fuertes sobre las sales de fosfonium obtenidas por

30.

reacción de ésteres de ácido α -hal-alcánico (Hal = cloro, bromo y yodo) con trifenilfosfina (resumen en: tripett, Quart. Reviews, tomo 17, página 406 [1963]).

5. Como disolvente para la obtención de los fosforilidos y la realización de la reacción según Wittig entran en consideración, como es usual, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos (por ejemplo, hexano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno), sus productos de halogenización, así
10. como alcoholes (por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, hexanoles, ciclohexanol, ciclooctanol), glicoles y éteres (por ejemplo diisopropil-, etilenglicoldimetil-éter, tetrahidrofurano, dimetiltetrahidrofurano y dioxano) o bien las mezclas de los mismos. Especialmente adecuados son los disolventes apróticos polares tales como metanol, etanol,
15. formamida, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, hexametilfosforotriamida, acetonitrilo y sulfóxido dimetílico o sus mezclas. El procedimiento se puede realizar también en presencia de agua.

Para la realización de la reacción según Wittig
20. se hacen reaccionar los ésteres de los ácidos -hal-grasos (hal = cloro, bromo, yodo) con cantidades estequiométricas de una base fuerte a los correspondientes fosforilidos. Bases adecuadas son los hidróxidos alcalinos, hidruros alcalinos, amidas alcalinas, alcoholatos alcalinos y alcalino-ferreos,
25. fenillitio o butil-litio. Los fosforilidos así obtenidos se hacen reaccionar con canfolenaldehído en los disolventes mencionados a temperaturas de 10 - 40°C.

La reacción según Wittig se puede realizar también en una sola etapa presentando las sales de fosfonium y cantidades aproximadamente estequiométricas de canfolenaldehído en
30.

un disolvente, mezclando a temperaturas de -20 hasta +70°C en porciones con cantidades aproximadamente estequiométricas de una base fuerte y manteniendo durante una hasta dos horas a temperaturas de 10 - 40°C.

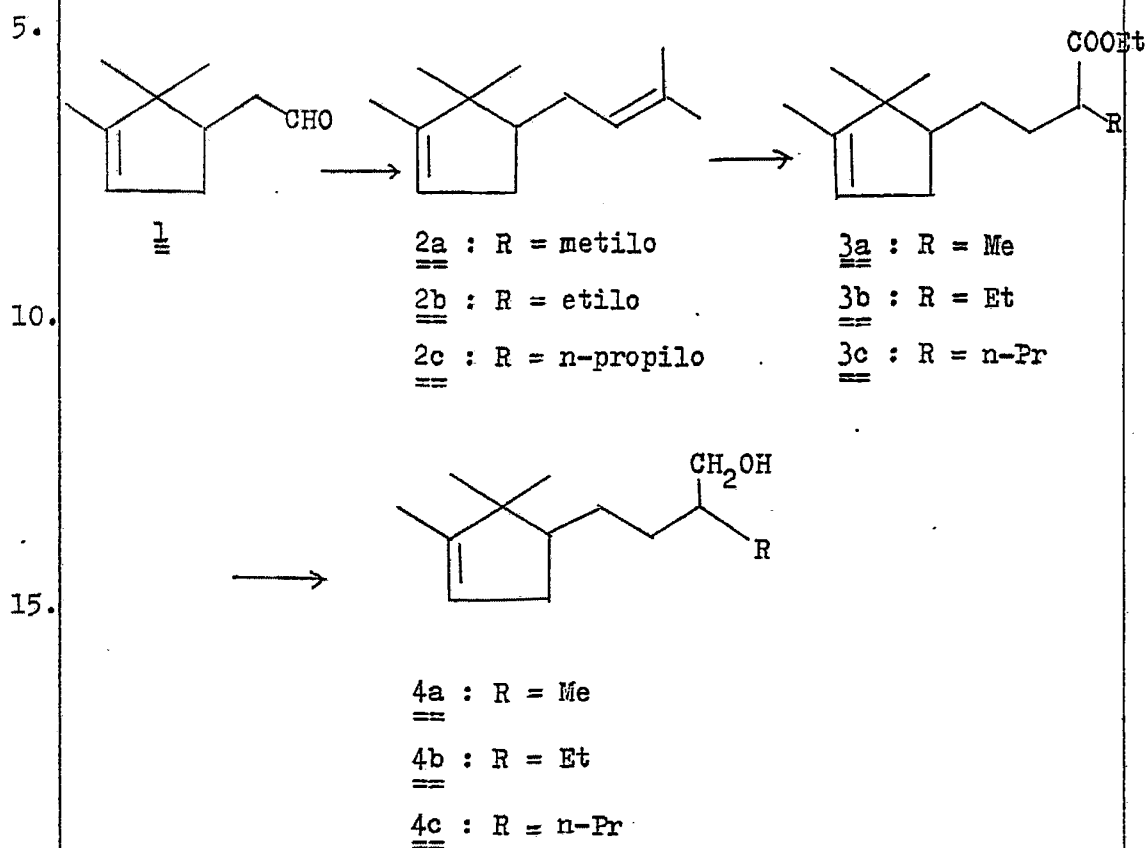
5. Así se prepararon los compuestos 2a, b y c del esquema a continuación de esta manera y de estos compuestos se obtuvieron por hidrogenación catalítica 3a, b y c. La reducción de los ésteres, por ejemplo, con metales alcalinos o alcalinos-térreos en alcoholes o con hidruros mixtos de metales del 1 y 3 grupo principal, dió los carbinoles 4a, b y c, que muestran un intenso olor a madera de sándalo.

- La hidrogenación se efectúa en forma en si conocida empleando catalizadores de metal de transición, preferentemente platino (catalizador de Adams, Pt sobre carbón activo), paladio (sobre carbón activo) o níquel Raney en medio neutro, preferentemente metanol o acetato de etilo a temperaturas de 10 - 80°C y presiones de 1 - 30 atmósferas, preferentemente 20 - 40°C y 1 - 5 atmósferas.

- La reducción éster se efectúa según Bouveault-Blanc empleando metales alcalinos o alcalino-térreo en alcoholes, preferentemente sodio en alcohol amílico, o empleando hidruros mixtos de los elementos del 1. y 3. grupo principal en un disolvente aprótico polar, preferentemente con $\text{Li}[\overline{\text{AlH}_4}]$ en dietiléter.

- Los métodos de reducción mencionados y acabados de discutir, así como la hidrogenación catalítica son, como ya se ha mencionado, en sí conocidos y no precisan de ninguna explicación más detallada. Se señalan sin embargo también en los ejemplos de ejecución que siguen a continuación.

Esquema 1



Otra vía de síntesis parte de la condensación de aldol catalizada por bases de 1 con C₃ hasta C₅-aldehidos alifáticos (esquema 2). Los aldehidos insaturados 5a - c obtenidos de esta manera se transformaron por hidrogenación catalítica en 6a - c y reducción a continuación en los carbinolos saturados 4a - c. También estas reacciones son en sí conocidas.

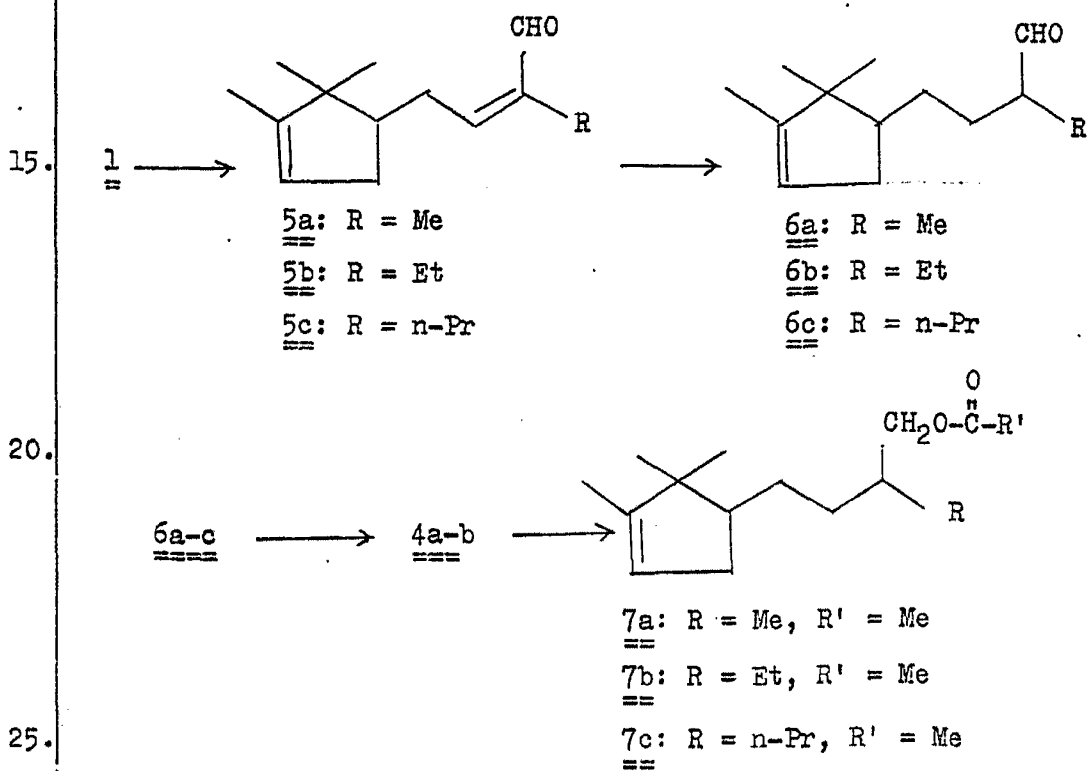
Como bases para las condensaciones de aldol de canfo-lenaldehido con aldehidos alifáticos se emplean hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos, preferentemente hidróxidos sódico

30.

o metilato sódico, asimismo es adecuado el anhídrido del ácido bórico. Como disolventes sirven los alcoholes, preferentemente el metanol o etanol.

5. Los aldehidos 6a - c se obtienen también por reacción de 1 con vinilalquiléteres sustituidos bajo catálisis de BF_3 (análogo a S. Satsumabayshi, K. Nakaho, R. Soneda y S. Motoki, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 1586 [1970]).

10. Esquema 2



Los alcoholes 4a - c se esterificaron en forma en si conocida con ácido acético a los compuestos acetoximetílicos 7a - c.

5. Para los nuevos compuestos (2a - c → 7a - c) se disponen de espectro IR, RMN y MS adecuados.

10. Los compuestos de fórmula general I se caracterizan por propiedades especiales de olerantes, especialmente por notas de olor de madera suave (4a - c), madera verde (6a - c), así como fructosas ligeramente resinosas, en forma de éster (7a - c). Ante todo los alcoholes 4a - c se caracterizan por notas de madera de sándalo en parte intensas; así supera 4a al 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-en-1-il)-penten-2-ol de estructura análoga (patente US 4 053 341) en la intensidad de olor así como en el rendimiento en composiciones. Los compuestos de fórmula general I se pueden emplear, por lo tanto, como aromáticos y como componentes de composiciones odoríferas tales como perfumes y bases para perfumes, o bién para el perfumado de productos cosméticos e industriales de toda clase.

20. Los ejemplos a continuación muestran la obtención de los compuestos según la presente invención.

Ejemplo de preparación 1

1-(3-carbetoxi-but-2-enil)-2,2,3-trimetil-ciclopent-3-eno (2a)

25. 150 g (1 mol) de canfolenaldehído (1) y 470 g de (2-carbetoxietilide)-trifenilfosforano en 4,5 litros de benceno se agita bajo N₂ durante 6 horas a temperatura de ebullición. Después de enfriar, lavar con agua y separar el benceno por destilación se recogió en éter de petróleo y se filtró. El producto en bruto que queda después de separar por destilación en disolvente (210 g de aceite amarillo) se obtuvieron

30.

por destilación fraccionada 176 g (75 %) de 2a del p.eb. 0,8 105 - 108°C.

Ejemplo de preparación 2

1-(3-carbetoxi-butil)-2,2,3-trimetil-ciclopent-3-eno (3a)

5. Una solución de 100 g (0,42 moles) de 2a en 300 cc de metanol se hidrogenó de 5 g de nicuque Raney bajo condiciones normales (unas 10 horas). La filtración, separación por destilación del disolvente y fraccionado dieron 94 g (94 %) de 3a del p.eb. 0,7 92 - 95°C.

10. Ejemplo de preparación 3

1-(3-hidroximetil-butil)-2,2,3-trimetil-ciclopent-3-eno (4a)

15. 50 g de 3a en 200 cc de éter absoluto se gotearon a 15°C a una suspensión de 9 g de $\text{Li}[\overline{\text{AlH}_4}]$ en 250 cc de éter absoluto. Después de agitar durante 4 horas a temperatura ambiente se agregaron 20 cc de ácido acético glacial. La mezcla de reacción se vertió en unos 300 g de hielo, se elaboró y fraccionó. Se obtuvieron 32 g (83%) de 4a del p.eb. 0,8 96 - 99°C.

Ejemplo de preparación 4

20. 1-(3-formil-2-alcenil)-2,2,3-trimetil-ciclopent-3-enos (5a - c)

25. A unos 0°C se agregaron a suspensiones 17 g de metilato sódico en 450 cc de metanol el cada caso 368 g (2,4 moles) de canfolenaldehido (1). En el transcurso de 1 hora se gotearon en cada caso unos 5 moles de aldehido (propion-, butiro- y n-valeroaldehido) (temperatura interior 4°C). Después de agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, acidificar con en cada caso 50 cc de ácido acético glacial, separación por destilación del metanol, elaboración y destilación fraccionada quedaron un 60 hasta 80 % del aldehido correspondiente
30. (5a - c).

Ejemplo de reparación 5

1-(3-formil-2-alkil)-2,2,3-trimetil-ciclopent-enos (6a -c)

5. En cada caso 100 g de los aldehidos 5a - c (de los ejemplos de preparación 4) en 200 cc de metanol se hidrogenaron con 5 g de níquel Raney durante 3 horas bajo condiciones normales. La filtración y separación por destilación del metanol dieron un 80 hasta 90 % de los aldehidos 6a - c. En la realización de la hidrogenación bajo presión más elevada, preferentemente 20 - 60 atmósferas, se efectuó una amplia
10. reducción a 4a - c.

Ejemplo de preparación 6

1-(3-hidroximetil-2-alkil)-2,2,3-trimetil-ciclopent-3-enos (4a-c)

15. A soluciones de en cada caso 150 g de los aldehidos 6a - c (de los ejemplos de preparación 5) en 100 cc de etanol se gotearon a 35 - 40°C en cada caso soluciones de 38 g de hidruro de sodio-borio y 0,6 g de NaOH en 75 cc de agua en el transcurso de 30 minutos. Después de agitar durante 3 horas a temperatura ambiente y destilar se presentaron
20. los alcoholes 4a - c en rendimientos de un 75 - 85%.

Los ejemplos a continuación muestran el empleo de los compuestos según la presente invención.

25.

Ejemplo 7

Aceite perfumante con nota de madera de sándalo

	Linalool	120 g
5.	Extracto de musgo de encina al 50% en dietilftalato	100 g
	Aceite de geranio Bourbon	100 g
	Extracto de estoraque	100 g
	Cumarina	70 g
	Aceite de lavandina	65 g
10.	Amilsalicilato	50 g
	Bencilsalicilato	50 g
	Heliotropina	50 g
	Hidroxicitronelal	50 g
	Almizcle Ambrette	50 g
15.	Almizcle cetona	50 g
	Nerilacetato	35 g
	Aceite de patchuli	30 g
	Eugenol	20 g
		<hr/>
		940 g
		<hr/>

20. Una adición de 60 g de los compuestos 4a o 4b a la mezcla de arriba le dá al aceite de perfume resultante un olor a madera de sándalo natural de larga duración.

25.

Ejemplo 8

	Aceite de perfume con nota de olor aldehídica, maderosa	
	Aceite de bergamota	150 g
	Aldehído de α -hexilcinamonio	100 g
5.	Aldehído de p-isopropil- α -metilcinamonio	100 g
	Acetato de vetiverilo	100 g
	Epóxido de calareno (antes β -gurjunina)	70 g
	metiljonona	70 g
	Almizcle cetona	50 g
10.	Isobutilquinolina 1 % /DEP	45 g
	Citronelol	35 g
	Undecilnaldehído al 10 % en DEP	30 g
	Acetato de estireno al 10 % en DEP	30 g
	Aceite de galbano	20 g
15.	ciclopentadecanolido	20 g
	Extracto de musgo de encina	15 g
	Aceite de elemi	15 g
	Extracto de iris	15 g
	Extracto de tonca	15 g
20.	Aceite de Ylang-Ylang	15 g
	Decanal al 10 % en DEP	10 g
	Metilnonilacetaldehído al 10 % en DEP	10 g
	Isoeugenol	10 g
	Nerilacetato	10 g
25.	Absolue fleurs d'oranger	5 g
		<hr/>
		940 g
		=====

Una adición de 60 g del compuesto 4a produce un aumento muy deseado del fondo de olor maderoso y da un aceite

30. de perfume con irradiación natural.

Ejemplo 9

	Aceite de perfume con nota de olor balsámica fuerte	
	Alcohol feniletílico	180 g
	Aceite de pachuli	120 g
5.	Aceite de bergamota	90 g
	Metiljonona	60 g
	Almizcle cetona	60 g
	Aldehido de α -hexilzinamonió	50 g
	Eugenol	40 g
10.	Aceite de lavanda	40 g
	Salicilato bencílico	30 g
	Tetrahidrobenzaldehido hidroxiisohexílico	70 g
	Etilvanilina al 10 % en DEP	30 g
	Benzoe siam-resinoide	25 g
15.	Acetato de feniletilo	25 g
	Acetato de bencilo	25 g
	Cumarina	25 g
	Aceite de geranio bourbon	25 g
	Aceite de bálsamo del Perú	20 g
20.	Asilato de etileno	15 g
	Isoeugenol	10 g
	Aceite de manzanilla aleman	10 g
		<hr/>
		950 g
		<hr/> <hr/>

25.

La adición de 50 g del compuesto 4b redondea el aceite de perfume en forma natural y le da al componente oloroso basámico una pesada nota básica dulce.

Ejemplo 10

	Aceite de perfume con nota de olor florida	
	Citronelol	100 g
	Fenilacetaldehido al 10% en alcohol feniletílico	100 g
5.	Brasilato de etileno	85 g
	Aldehido de α -amilzinamonió	80 g
	Hidroxicitronelal	80 g
	α -Jonona	80 g
	Alcohol anísico	60 g
10.	Heliotropina	50 g
	Alcohol zinamónico	50 g
	Octincarboxilato de metileno al 10% en DEP	50 g
	Alcohol feniletílico	55 g
	Acetato feniletílico	45 g
15.	Nerol	40 g
	Cetona metilnaftilica	35 g
	Formiato monomentadienílico	30 g
	Acetato anisílico	20 g
	Nitrilo citronelínico	15 g
20.		<hr/> <u>975 g</u> <hr/>

25. En cada caso 25 g de los compuestos 4a, 4b, 4c agregados a esta mezcla le dan a la nota olorosa florida una irradiación natural bajo simultánea fijación.

Ejemplo 11

	Aceite de perfume del tipo Chipre aldehídico	
	Acetato e vetiverilo	200 g
	Aceite bergamota	110 g
5.	Epóxido de calareno	110 g
	Aceite citronémico	60 g
	Acetato de linalino	55 g
	Aldehído de α -hexilzinamonió	50 g
	Tetrahidrobenzaldehído hidroxiiisohexílico	50 g
10.	Alcohol feniletílico	50 g
	Extracto de musgo de encina	40 g
	Almizcle ambrette	40 g
	Acetato bencílico	30 g
	Aldehído undecilénico al 10% en DEP	25 g
15.	Metiljonona	40 g
	Aceite de nerolio	20 g
	Aceite de lavanda	20 g
	Propionato citronelínico	20 g
	Citronelol	20 g
20.	Cumarina	15 g
	Dodecanal al 10% en DEP	15 g
		<hr/>
		970 g
		<hr/> <hr/>

25. Agregando a esta mezcla 30 g del compuesto 6a se aprecia inmediatamente una intensificación de la nota de Chipre fresca aldehídica que sufre mediante este aditivo también una considerable fijación.

Ejemplo 12

Perfume con olor de muguete

	Hidroxicitronelal	200 g
	Alcohol feniletílico	200 g
5.	Aldehido de α -hexilzinamonio	200 g
	Linalool	100 g
	Rodinol	80 g
	Aceite de madera de rosa	25 g
	Geraniol	20 g
10.	Aceite de ylang-ylang	15 g
	Indol al 10% en DEP	10 g
	Acetato de bencilo	10 g
	dimetilacetal de fenilacetaldehido	10 g
	Aceite de zinamonio al 10% en DEP	10 g
15.	Tetrahidrobenzaldehido hidroxioisohexílico	30 g
	Acetato de linalino	25 g
	Heptanal al 10% en DEP	5 g
		<hr/>
		940 g
		<hr/>

20.

Una adición de en cada caso 60 g del compuesto 7a - c le da al aceite de perfume un caracter fresco de frutas-flores con gran irradiación.

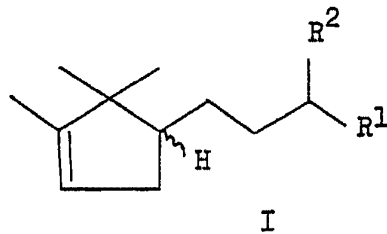
25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de derivados de ciclopenteno varias veces sustituidos de fórmula general I

5.



10.

15.

20.

25.

30.

donde R¹ significa un grupo alquilo inferior con 1 - 3 átomos de carbono y R² significa un grupo hidroximetilo, acetoximetilo o formilo, y la línea ondulada significa formas epímeras en el átomo de carbono 1, caracterizado porque canfolenaldehído se hace reaccionar en forma en sí conocida mediante reacción según Wittig con ésteres de ácido α-bromo-alcánico con 3 hasta 5 átomos de carbono y el compuesto obtenido después de hidrogenación catalítica en sí conocida del enlace doble en la cadena lateral se reduce en sí conocida al correspondiente carbinol, o canfolenaldehído se hace reaccionar en forma en sí conocida mediante aldolcondensación catalizada por bases con aldehidos alifáticos con 3 hasta 5 átomos de carbono o con los correspondientes ésteres de vinilalquilo sustituidos bajo catálisis por BF₃, y los aldehidos insaturados obtenidos de esta manera se reducen según hidrogenación catalítica en sí conocida del enlace doble de la cadena lateral a los carbinoles saturados y, en caso dado, en forma en sí conocida el grupo alcohol de los alcoholes alílicos o carbinoles se esterifican con un ácido carboxílico, especialmente ácido acético.

2.- Procedimientos según la reivindicación 1, caracterizado porque R^1 significa en grupo metilo, etilo o n-propilo y R^2 tiene el significado indicado en la reivindicación 1.

5. 3.- Procedimiento para la obtención de derivados de ciclopenteno varias veces sustituidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 25 JUN. 1979

DRAGOCO GERBERDING & Co.GmbH.

J. M. GOMEZ ACEBO Y ROMBO

D. p. Firmador J. Suarez Diaz

