



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-132895- -00000-0000

Fecha: 2013-05-30 16:17:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 43

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO _____ PROCESOS PARA LA PREPARACIÓN DE ENAMINAS

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____ DOW AGROSCIENCES LLC

DOMICILIO _____ INDIANAPOLIS, INDIANA, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO _____ LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C., _____

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-132895- -00000-0000 Fecha: 2013-05-30 16:17:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 43 de radicación
--	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/US2011/061981	Fecha 2011/11/23
Publicación Internacional No.		WO 2012/074858 A2	Fecha 2012/06/07
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN		
PROCESOS PARA LA PREPARACIÓN DE ENAMINAS REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
C07C 209/022, C07D 295/084			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
DOW AGROSCIENCES LLC			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América.	
CIUDAD		Indianapolis	
DEPARTAMENTO/ESTADO		Indiana	
PAÍS DE RESIDENCIA		Estados Unidos de América.	
No. TELÉFONO		3 47 36 11	
CORREO ELECTRÓNICO		clientes@cavelier.com	
NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN			
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. BLAND		Douglas C.	Estadounidense
2. TOYZAN		Todd William	Estadounidense
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD
1. Estados Unidos de América		Michigan	Midland
2. Estados Unidos de América		Michigan	Freeland
			331 Broadhead Drive, Midland, Michigan 48642, Estados Unidos de América.
			8676 Winding Brook Circle, Freeland, Michigan 48623, Estados Unidos de América.
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
De Páez		Luz Clemencia	C.C . 35.456.344 T.P . 23.555
DIRECCIÓN		Carrera 4ª No. 72-35	
CIUDAD		BOGOTA	
PAÍS		COLOMBIA	
No. TELÉFONO		3 47 36 11	
CORREO ELECTRÓNICO		cavelier@cavelier.com	
No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL			

10

DECLARACIONES DE PRIORIDAD

☒ SI

☐ NO

(33) PAÍS DE ORIGEN

CÓDIGO PAÍS

(31) NÚMERO

(32) FECHA (AAAA/MM/DD)

U.S.A.

US

61/419,296

2010/12/03

11

DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS

Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.

☐ SI

☐ NO

Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.

12

DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES

Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.

☐ SI

☐ NO

Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.

13

REDUCCIÓN DE TASAS

Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.

☐ SI

☐ NO

Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.

Micro, pequeñas y medianas empresas

☐

Universidades públicas o privadas

☐

Entidades sin ánimo de lucro

☐

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

14

AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA

☐ SI

☐ NO

Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.

15

COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO

No. 13-0051581

No. 13-0049123

Fecha: 2013/05/28

Fecha: 2013/05/22

16

FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL

Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)

Nombre del Firmante

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C 35.456.344 de Usaquen

Firma

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

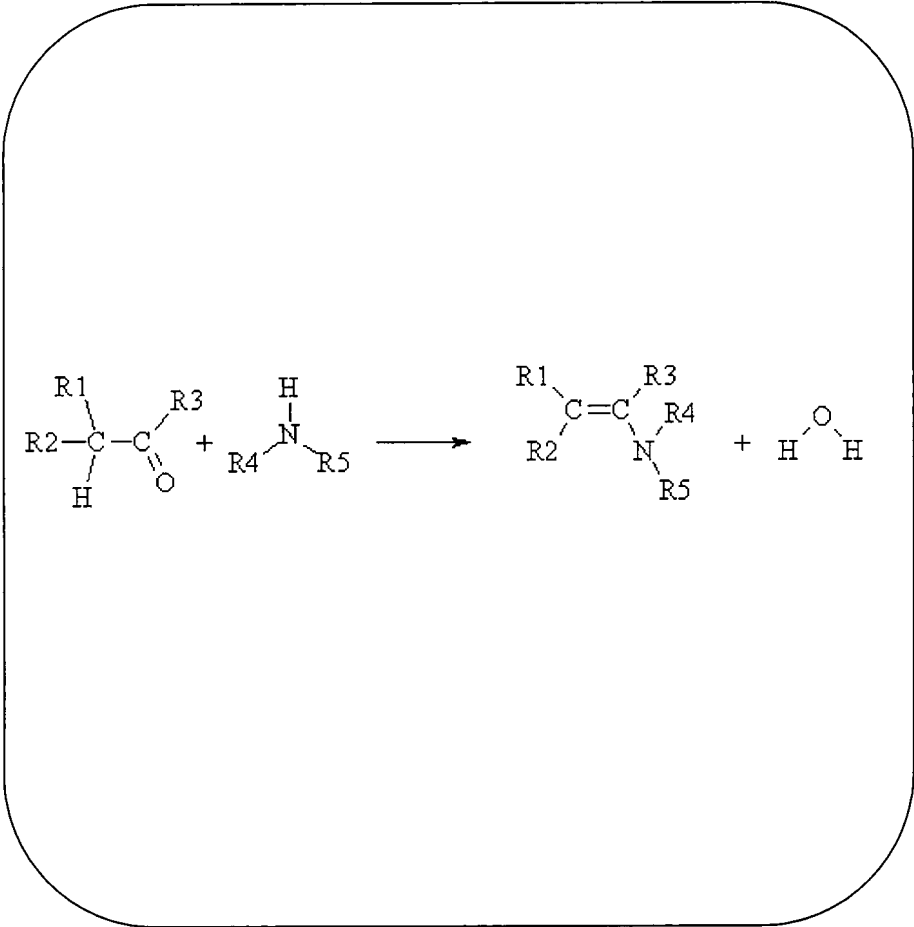
TP#23.555 C.S.J

Tarjeta Profesional 23.555

17	ANEXOS
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: 15 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 25 3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios: 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☒ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital.	Documentación Jurídica 9. ☒ Poder de DOW AGROSCIENCES LLC. 10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante (Declaración de acuerdo con la regla 4.17 del PCT). 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$500.000. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☒ Comprobante de pago por 15 reivindicaciones adicionales a 10 por \$450.000.

4

FIGURA CARACTERISTICA



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
7 June 2012 (07.06.2012)



(10) International Publication Number
WO 2012/074858 A2

- (51) International Patent Classification:
C07D 295/084 (2006.01) C07C 209/22 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2011/061981
- (22) International Filing Date:
23 November 2011 (23.11.2011)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
61/419,296 3 December 2010 (03.12.2010) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): **DOW AGROSCIENCES LLC** [US/US]; 9330 Zionsville Road, Indianapolis, IN 46268 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **BLAND, Douglas C.** [US/US]; 331 Broadhead Drive, Midland, MI 48642 (US). **TOYZAN, Todd William** [US/US]; 8676 Winding Brook Circle, Freeland, MI 48623 (US).
- (74) Agent: **CORVIN, Carl**; Dow AgroSciences LLC, 9330 Zionsville Rd, Indianapolis, Indiana 46268 (US).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

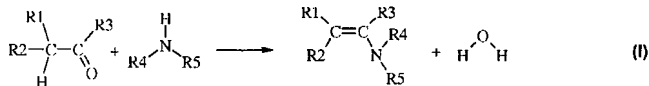
Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))

(54) Title: PROCESSES FOR THE PREPARATION OF ENAMINES



(57) Abstract: The invention disclosed in this document is related to the field of processes for the preparation of enamines wherein R1, R2, R3, R4, R5, and further information are disclosed herein.

PROCESOS PARA LA PREPARACIÓN DE ENAMINAS

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud provisional de los Estados Unidos de Norte América No. 61/419.296 presentada el 3 de Diciembre del año 2010. Todo el contenido de esta solicitud provisional se incorpora para referencia en esta solicitud.

CAMPO DE LA INVENCION

La invención descrita en el presente documento está relacionada con el campo de los procesos para la preparación de las enaminas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las enaminas son moléculas de gran utilidad. Las mismas se han utilizado en una amplia variedad de reacciones tales como, por ejemplo, la sustitución electrofílica y la adición, la oxidación y la reducción, y cicloadición (J. Kang, Y. R. Cho, y J. H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 13, No. 2, 1992).

Un primer método para la preparación de las enaminas involucra la condensación de aldehídos y de cetonas con aminas secundarias (C. Mannich y H. Davidsen, *Ber.*, 69, 2106 (1936). Mannich y Davidsen

han descubierto que la reacción de condensación de un aldehído con una amina secundaria podría llevarse a cabo a temperaturas cercanas a 0° C en presencia de carbonato de potasio (K_2CO_3), pero sin embargo, la reacción de condensación de una cetona con una amina secundaria ha requerido óxido de calcio (CaO) y temperaturas elevadas. Más tarde, Herr y Heyl descubrieron que este tipo de reacción de condensación se podría mejorar mediante la eliminación de agua (H_2O) durante una destilación azeotrópica con benceno (M. E. Herr y F. W. Heyl, J. Am. Chem. Soc., 74, 3627 (1952), F. W. Heyl y M. E. Herr, J. Am. Chem. Soc., 75, 1918 (1953); M. E. Herr y F. W. Heyl, J. Am. Chem. Soc., 75, 5927 (1953); F. W. Heyl y M. E. Herr, J. Am. Chem. Soc. 77, 488 (1955)). Desde entonces han sido reveladas una serie de modificaciones sobre estas publicaciones. Por lo general, estas modificaciones se basan en el uso de reactivos de deshidratación, tales como K_2CO_3 , CaO , ácido p-toluensulfónico ($TsOH$), dietil eterato de trifluoruro de boro ($BF_3 \cdot OEt_2$), ácido acético ($AcOH$), sulfato de magnesio ($MgSO_4$), hidruro de calcio (CaH_2), tetracloruro de titanio ($TiCl_4$), y los tamices moleculares (véase J.

Kang más arriba). Otras modificaciones tratan de la conversión química del agua a otra cosa durante la reacción de condensación (ver J. Kang más arriba). Un extenso resumen de una gran cantidad de métodos para preparar enaminas se analiza en "ENAMINAS, Síntesis, Estructura y Reacciones", segunda edición, editado por A. G. Cook, Cap. 2, (1988). Ejemplos específicos de los procesos para preparar enaminas se pueden encontrar en los siguientes documentos:

La Patente de los Estados Unidos de Norte América No. 3.074.940 que da a conocer que ciertos aldehídos forman azeótropos con agua los que se pueden utilizar para eliminar el agua de la reacción formada durante ciertas reacciones de condensación de las enaminas;

La Patente de los Estados Unidos de Norte América No. 3.530.120 da a conocer la realización de ciertas reacciones de condensación de la enamina en una atmósfera inerte con ciertas moléculas de arsina;

La Patente de los Estados Unidos de Norte América No. 5.247.091 da a conocer la realización

de ciertas reacciones de condensación de la enamina en un medio acuoso;

S. Kaiser, S. P. Smidt y A. Pfaltz, *Angew. Int. Ed.* 2006, 45, 5194-5197 - Véase las páginas de soporte de la información 10/11, y

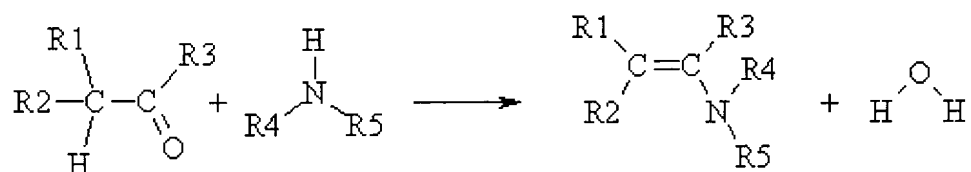
La Patente Internacional WO 2009/007460 A2, ver en la página 13, el ejemplo 1.a.

Las enaminas tales como 1-(3-tiobut-1-enil)pirrolidina, son intermediarios útiles para la preparación de algunos nuevos insecticidas (véase, por ejemplo, las publicaciones de la patente de los Estados Unidos de Norte América No. 2005/0228027 y 2007/0203191). Los actuales procesos conocidos para hacer tales tioenaminas no son eficientes en la producción de las enaminas debido a una variedad de razones - hay problemas en la prevención de la degradación térmica de la tioenamina, y mientras que se usa el carbonato de potasio como un desecante eficaz, es problemático el filtrar dicho desecante durante más tiempo que en una producción a escala de laboratorio. Por lo tanto, se necesita un proceso para eliminar el agua en este tipo de reacciones de condensación sin utilizar desecantes sólidos, o con condiciones de temperatura que

favorezcan la degradación térmica de tales enaminas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En general, los procesos descritos en este documento pueden ser ilustrados como en el esquema 1.

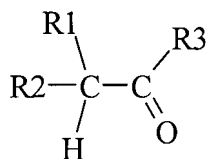


Esquema 1

En general, la invención es un proceso que comprende:

(A) contactar, en una zona de reacción, una primera mezcla con una segunda mezcla

(1) donde dicha primera mezcla comprende un carbonilo (es decir un aldehído o una cetona) que tiene la siguiente fórmula:

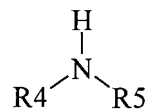


(a) en la que R1 y R2 se seleccionan cada una, independientemente, de alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈,

alcoxialquilo C₂-C₈, arilalquilo C₇-C₁₂, alquilamino-alquilo C₂-C₈, arilo, y heteroarilo, cada uno de los cuales es, independientemente, sustituido con uno o más S-R₆, en la que cada R₆ se selecciona, independientemente, de alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxialquilo C₂-C₈, arilalquilo C₇-C₁₂, alquilaminoalquilo C₂-C₈, arilo, y heteroarilo, y

(b) en la que R₃ se selecciona entre H, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxialquilo C₂-C₈, arilalquilo C₇-C₁₂, alquilaminoalquilo C₂-C₈, arilo, y heteroarilo, y

(2) en donde dicha segunda mezcla comprende un solvente no polar de alto punto de ebullición y una amina que tiene la fórmula siguiente



en donde R4 y R5 son cada uno, independientemente, seleccionados de alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxialquilo C₂-C₈, arilalquilo C₇-C₁₂, alquilaminoalquilo C₂-C₈, arilo, y heteroarilo, o R4 y R5 tomadas juntas con N representan un anillo de 5 - ó 6- miembros saturado o insaturado, y

(B) hacer reaccionar en dicha zona de reacción, dicha amina y dicho carbonilo para producir una enamina y H₂O, donde la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprenden:

(1) una presión de, aproximadamente, desde 100 pascales (Pa) a, aproximadamente, 120000 Pa, y

(2) una temperatura por debajo de aproximadamente, pero preferiblemente por debajo de la temperatura de descomposición térmica de dicha enamina durante dicha reacción, y

(C) eliminar la fase de vapor que comprende dicho solvente no polar de alto punto de ebullición, la amina y H₂O, y

- (D) Condensar dicha fase de vapor del paso (C) para producir un condensado; y
- (E) contactar dicho condensado del paso (D) con una mezcla de recuperación que contiene H_2O y un agente de rechazo de la amina para producir una mezcla separada que contiene a dicha amina; y
- (F) Opcionalmente, retornar dicha amina del paso (D) de vuelta a dicha zona de reacción.

Aproximadamente cantidades equimolares de dicha amina y de dicho carbonilo pueden ser utilizadas en el proceso, aunque excesos de una u otra pueden emplearse. La relación molar de la amina al carbonilo puede ser de, aproximadamente, 0,9 a 1,2, sin embargo, se prefiere un ligero exceso molar de la amina al carbonilo, como, por ejemplo, una relación molar mayor que 1, pero menor de, aproximadamente, de 1,1.

La reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente no polar de alto punto de ebullición, tal como, los solventes de hidrocarburo, más preferiblemente los solventes de hidrocarburo aromáticos, tales como, por ejemplo, benceno,

tolueno o xileno. En la actualidad, el tolueno es un solvente preferido.

En otra realización de esta invención, dicha reacción se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprenden una presión de alrededor de 1000 Pa a unos 60.000 Pa y una temperatura de 10° C a 80° C.

En otra realización de esta invención, dicha reacción se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprenden una presión de alrededor de 2500 Pa a 30000 Pa y una temperatura de alrededor de 20° C a 70 ° C.

En otra realización de esta invención, dicha reacción se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprenden una presión de alrededor de 5000 Pa a 15000 Pa y una temperatura de unos 25° C a 65° C. En otra realización de esta invención cuando se produce 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina, se prefiere una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición térmica de 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina durante dicho reacción.

Es preferible en tales procesos que la reacción de condensación se lleve a cabo en condiciones

azeotrópicas, de modo que se pueda quitar la cantidad de agua que se desee. También es preferible, que no se utilicen desecantes para eliminar el agua.

En otra realización de esta invención, R1 y R2 son independientemente alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cada una de las cuales está independientemente sustituida con una o más S-R6 en la que cada R6 se selecciona independientemente de alquilo C₁-C₈.

En otra realización de esta invención, R3 es H.

En otra realización de esta invención, R4 y R5 están cada uno independientemente seleccionadas de alquilo C₁-C₈, y cicloalquilo C₃-C₈. En otra realización de esta invención, R4 y R5 tomadas juntas con N representan un anillo de 5 o 6 miembros saturados o no saturados.

En otra realización de esta invención, dicha primera mezcla comprende pirrolidina y dicha mezcla se compone de 3-metilsulfanil-butiraldehído. En otra realización de esta invención, dicha enamina es 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina.

En otra realización de esta invención, las primera y segunda mezclas pueden ser contactadas en

la zona de reacción al mismo tiempo a medida que se agregan.

En otra realización de esta invención, dicha mezcla de recuperación comprende un agente de rechazo de aminas. Un agente de rechazo de aminas es un agente que es iónico y que se disuelve fácilmente en agua, como, por ejemplo, hidróxido de sodio y soluciones de salmuera. Preferiblemente, el agente de rechazo de la amina se concentra en H₂O a más del 25 por ciento por peso de hidróxido de sodio, como por ejemplo, del 25 al 50 por ciento por peso de hidróxido de sodio.

EJEMPLOS

Los ejemplos son para fines ilustrativos y no deben ser considerados como limitantes de la invención descrita en este documento para sólo las realizaciones descritas en estos ejemplos.

Ejemplo Comparativo - Preparación de 1-(3-metiltiobut-1-enil)pirrolidina

Un frasco de tres bocas, de fondo redondo de 250 ml equipado con una cabeza de destilación de recorrido corto se conectó a un frasco receptor que contenía un condensador de hielo seco. Este contenedor de reacción se cargó con 19,8 g (0,28

mol) de pirrolidina seguido de 70 ml de tolueno. La mezcla se enfrió en un baño de agua helada hasta que la temperatura de reacción interna del pote fue de unos 3° C. Luego se aplicó vacío (alrededor de 3300 Pa) al sistema y luego se agregaron, continuamente a la mezcla de la reacción 94,4 g (0,14 mol) de 3-metiltiobutanal como una solución al 17,5 por ciento por peso de tolueno mediante una jeringa durante un período de una hora. La temperatura de la reacción interna aumentó desde los 3° C hasta los 18° C durante la adición de la solución de aldehído. Se recolectó también el destilado durante la adición de aldehídos. Tras completar la adición de la solución de 3 metiltiobutanal, la destilación se continuó durante otros 50 minutos (min) hasta que la temperatura interna del recipiente alcanzó los 26° C. En este momento, el vacío se ajustó a, aproximadamente 2400 Pa y la destilación se continuó durante otros 2,0 minutos hasta que la temperatura interna del recipiente alcanzó los 24° C. La destilación se detuvo y el recipiente de reacción se rellenó con nitrógeno. Los fondos de la destilación reactiva se aislaron para dar 74,91 g de 1-(3-metiltiobut-1-

enil)pirrolidina, lo que fue una solución amarilla al 28 por ciento por peso de tolueno. El ensayo espectroscópico en protón (^1H) RMN de la mezcla de solución (usando acetato de bencilo como el estándar interno) indicó un 84% de rendimiento en el recipiente.

Ejemplo No.1: Preparación de 1-(3-metiltiobut-1-enil) pirrolidina.

Un frasco de fondo redondo de 250 mL de tres cuellos fue equipado con una trampa de Dean-Stark, el embudo de adición, y la barra de agitación magnética. En la parte superior de la trampa de Dean Stark se apilaron un condensador refrigerado por agua seguido de un condensador de acetona con hielo seco. Al depósito de recolección de la trampa de Dean-Stark se cargaron 11 g del 50 % por peso de hidróxido de sodio y este depósito de recolección se enfrió en un baño de agua helada. Al envase de reacción de 250 mL le cargaron 10,95 g (0,15 moles) de pirrolidina seguido por 70 mL de tolueno. Se aplicó un vacío (alrededor de 6600 Pa) al sistema y se permitió que el tolueno se recolectara en el depósito de recolección de la trampa Dean-Stark. Una vez que el retorno del reflujo de la trampa de

Dean Stark al pote de reacción se había establecido, 94,4 g (0,14 mol) de 3-metiltiobutanol como una solución al 17,5 por ciento por peso de tolueno se agregó continuamente por medio del embudo de adición durante un periodo de 1 hora y 15 minutos. La temperatura de reacción interna se mantuvo por debajo de 24° C durante la adición de aldehídos. Tras completar la adición de 3-metiltiobutanol, la destilación se detuvo y el depósito de la trampa Dean-Stark fue drenado. El depósito de la trampa Dean-Stark se llenó luego con 2 ml de agua destilada y la destilación se continuó en alrededor de un vacío de 6600 Pa durante 70 minutos hasta que la temperatura del recipiente interno alcanzó los 30° C. En este momento, la destilación se detuvo y el depósito de la trampa de Dean-Stark fue drenado. La trampa de Dean-Stark fue entonces sustituida por una cabeza de destilación de corto recorrido y la destilación se continuó a unos 6600 Pa durante 30 minutos hasta que la temperatura del recipiente alcanzó los 33° C. El vacío se ajustó a unos 2400 Pa y la destilación se continuó hasta que la temperatura del recipiente alcanzó los 21° C, momento en el que la destilación

se detuvo y el recipiente de reacción se rellenó con nitrógeno. Un total de 59 g de destilado se recogió de arriba. Los fondos de destilación reactivos se aislaron para dar 72,26 g de 1-(3-metiltiobut-1-enil)pirrolidina que fue una solución al 27,6 por ciento por peso de una solución de color amarillo de tolueno. El ensayo espectroscópico en protón (^1H) RMN de la mezcla de solución (usando acetato de bencilo como el estándar interno) indicó un 83% de rendimiento en el recipiente.

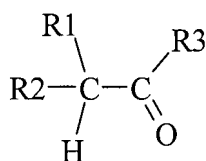
En el ejemplo comparativo casi el doble de la amina se utilizó para obtener buenos rendimientos en comparación con el Ejemplo 1.

REIVINDICACIONES:

1. Un proceso que comprende:

(A) contactar, en una zona de reacción, una primera mezcla con una segunda mezcla

(1) donde dicha primera mezcla comprende un carbonilo (es decir un aldehído o una cetona) que tiene la siguiente fórmula:

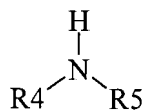


(a) en la que R1 y R2 se seleccionan cada una, independientemente, de alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxialquilo C₂-C₈, arilalquilo C₇-C₁₂, alquilamino-alquilo C₂-C₈, arilo, y heteroarilo, cada uno de los cuales es, independientemente, sustituido con uno o más S-R6, en la que cada R6 se selecciona, independientemente, de alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxialquilo C₂-C₈, arilalquilo

C₇-C₁₂, alquilaminoalquilo C₂-C₈,
arilo, y heteroarilo, y

(b) en la que R₃ se selecciona entre
H, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-
C₈, alcoxialquilo C₂-C₈,
arilalquilo C₇-C₁₂,
alquilaminoalquilo C₂-C₈, arilo, y
heteroarilo, y

(2) en donde dicha segunda mezcla
comprende un solvente no polar de alto
punto de ebullición y una amina que
tiene la fórmula siguiente



en donde R₄ y R₅ son cada uno,
independientemente, seleccionados de
alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈,
alcoxialquilo C₂-C₈, arilalquilo C₇-C₁₂,
alquilaminoalquilo C₂-C₈, arilo, y
heteroarilo, o R₄ y R₅ tomadas juntas
con N representan un anillo de 5 - ó
6- miembros saturado o insaturado, y

(B) hacer reaccionar en dicha zona de reacción,

dicha amina y dicho carbonilo para producir una enamina y H_2O , donde la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprenden:

- (1) una presión de, aproximadamente, desde 100 pascales (Pa) a, aproximadamente, 120000 Pa, y
 - (2) una temperatura por debajo de aproximadamente, pero preferiblemente por debajo de la temperatura de descomposición térmica de dicha enamina durante dicha reacción, y
- (C) eliminar la fase de vapor que comprende dicho solvente no polar de alto punto de ebullición, la amina y el H_2O , y
- (D) Condensar dicha fase de vapor del paso (C) para producir un condensado; y
- (E) contactar dicho condensado del paso (D) con una mezcla de recuperación que contiene H_2O y un agente de rechazo de la amina para producir una mezcla separada que contiene a dicha amina; y
- (F) Opcionalmente, retornar dicha amina del

paso (E) de vuelta a dicha zona de reacción.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde aproximadamente cantidades equimolares de dicha amina y de dicho carbonilo pueden ser utilizadas.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la proporción molar de la amina al carbonilo es de aproximadamente 0,9 a 1,2.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el cociente molar de la amina al carbonilo es mayor que 1, pero menor de, aproximadamente, 1,1.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho solvente no polar de alto punto de ebullición es un disolvente de hidrocarburos aromáticos.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho solvente no polar de alto punto de ebullición es el benceno.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho solvente no polar de alto punto de ebullición es el tolueno.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho solvente no polar de alto punto de

ebullición de alto punto de ebullición es el xileno.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha reacción se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprenden una presión de alrededor de 1000 Pa a unos 60000 Pa y una temperatura de 10° C a 80° C.

10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha reacción se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprende una presión desde alrededor de 2500 Pa a 30000 Pa y una temperatura de 20° C a 70 ° C.

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha reacción se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprenden una presión de alrededor de 5000 Pa a 15000 Pa y una temperatura de alrededor de 25° C a 65° C.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde en dicho proceso se produce 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición térmica de dicha 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina durante dicha reacción.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha reacción de condensación se lleva a cabo en condiciones azeotrópicas.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde no se utiliza un desecante para eliminar el agua.

15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R1 y R2 son independientemente alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cada una de las cuales está independientemente sustituida con una o más de S-R6 en la que cada R6 se selecciona independientemente de alquilo C₁-C₈.

16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde R3 es H.

17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R4 y R5 son cada uno independientemente seleccionados de alquilo C₁-C₈, y cicloalquilo C₃-C₈.

18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R4 y R5 tomadas juntas con N representan un anillo de 5 ó 6 miembros saturados o insaturados.

19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha primera mezcla comprende

pirrolidina y dicha segunda mezcla se compone de 3-metilsulfanil-butiraldehído.

20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha enamina es 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina.

21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la primera y segunda mezclas pueden ser contactadas en la zona de reacción al mismo tiempo a medida que se agregan.

22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha mezcla de recuperación comprende un agente de rechazo de aminas.

23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha mezcla de recuperación comprende un agente de rechazo de aminas, donde dicho agente de rechazo de la amina es el hidróxido de sodio.

24. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha mezcla de recuperación comprende un agente de rechazo de aminas, donde dicho agente de rechazo de aminas es hidróxido de sodio y dicho hidróxido de sodio se concentra en H₂O a partir de 25 a 50 por ciento por peso del hidróxido de sodio.

25. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha mezcla de recuperación comprende

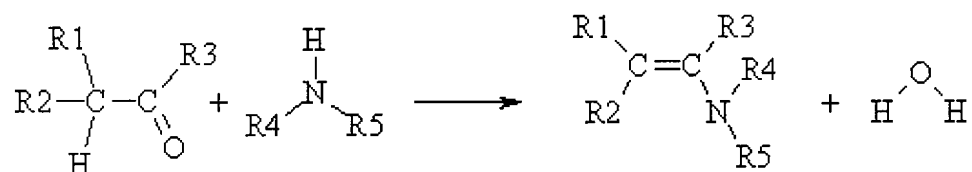
un agente de rechazo de aminos, donde dicho agente de rechazo de amina es una solución de salmuera.

Buenos Aires, diciembre de 2011, p.p. de DOW AGROSCIENCES LLC.

Daniel de las Carreras

RESUMEN

La invención descrita en este documento está relacionada con el campo de los procesos para la preparación de las enaminas



Esquema 1

donde R1, R2, R3, R4, R5 y mayor información se revelan en el presente documento.

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4ª N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

REPRESENTACION, RATIFICACION Y PODER

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales.

REPRESENTATION, RATIFICATION AND POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned /Yo (nosotros), abajo firmado (s)
Dow AgroSciences LLC

of/domiciliado (s) en 9330 Zionsville Road,
Indianapolis, Indiana 46268, United
States of America,

por el presente ratificamos la

presentada por

como agente oficioso ante

en

el
y por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 632; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad,

hereby ratify the

filed without a Power of Attorney by

before

in

on
and do hereby appoint GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; and LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, in due compliance with the terms of Paragraph 1st. of Article 543 of the Commercial Code, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of

A la vuelta →

Over →

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-21 (MINUTA N° 12.1.1.2.9.r USA)

medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

31

unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this/Dado y firmado hoy _____

February 6, 1998

in/en Indianapolis, Indiana 46268

United States of America

Kenneth L. Loertscher Firma

Signature
Kenneth L. Loertscher
Assistant Secretary
& General Patent Counsel





Consulado General de Colombia

500 NORTH MICHIGAN AVENUE, SUITE 2040
CHICAGO, ILLINOIS 60611

TEL (312) 923-1188 FAX (312) 923-1197

No. 254

Chicago, FEB 20 1998

El suscrito Cónsul General de Colombia, CERTIFICA, que el señor (a) MARY REEVER, quien como SECRETARIA DELEGADA ESTADO, IN., autenticó la firma del signatario del poder precedente, ejercía en la fecha las funciones indicadas y su firma corresponde a la registrada en este Consulado; que la compañía DOW AGROSCIENCES LLC es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de DELAWARE y cumple su objeto conforme a las mismas; que el (a) señor (a) KENNETH L. WERTSCHER, quien en su carácter de REPRESENTANTE LEGAL de la citada compañía confiere el poder precedente, es su representante legal en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE Y DERECHOS CONSULARES
US\$56.00 (Cincuenta y seis dólares)


CARLOS ALFONSO NEGRET
Cónsul General



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

En los
321220
Regist
CUAL FIRMAS APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
PUNCIÓNES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

1998 MAR 11 11:55

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

Verónica R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 653 Minjusticia 1989

UNITED STATES OF AMERICA
CERTIFICATE OF OFFICE
STATE OF INDIANA

I, Sue Anne Gilroy, Secretary of State of Indiana, DO HEREBY CERTIFY: That,
according to records on file in my office, Lydia S. Owens was duly elected
or appointed to the office of Notary Public in and for Hendricks County
and that the term of said office included the date of February 6, 1998; that to all his/her official acts as said offi-
cial, full faith and credit ought to be given in all Courts of
Justice and elsewhere. In testimony whereof, I have here unto
set my hand and affixed the Great Seal of the State of Indiana
at Indianapolis, this Tenth day of
February, 1998


by: Sue Anne Gilroy Secretary of State
Alley Reever Deputy
CHICAGO

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 6 días del mes de FEBRERO de 19 98
ante mí, Notario Público de ESTADO DE INDIANA
compareció(eron) personalmente KENNETH L. LOERTSCHER

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s) persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

Notario Público — Notary Public

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 6th day of February 19 98
before me, a Notary Public of State of Indiana
personally appeared Kenneth L. Loertscher

to me known, and known to me to be the person(s) who executed that foregoing document, and who has(have) legal capacity to execute it.

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 6 de FEBRERO de 19 98
compareció(eron) ante mí
KENNETH L. LOERTSCHER

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en representación de la Sociedad/compañía denominada Dow AgroSciences LLC

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:
CERTIFICADO DE CONSTITUCION, FECHADO 1 JULIO 1997
CERTIFICADO DE MODIFICACION, FECHADO 1 OCT. 1997
RESOLUCION JUNTA DIRECTIVA, FECHADO 23 OCT. 1997
CONSENTIMIENTO ESCRITO DE LA JUNTA, 1 JULIO 1997

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que Dow AgroSciences LLC
es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de 1 Estado de Delaware, Estados Unidos de América

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de America.

2.3. Que el objeto u objeto para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) KENNETH L. LOERTSCHER
SECRETARIO ASISTENTE y ASESOR LEGAL PATENTES

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad INDIANAPOLIS
Estado INDIANA
Hoy 6 de FEB. de 19 98

Notario Público — Notary Public

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 6th day of February 19 98
appeared before me
Kenneth L. Loertscher

who(m) I know personally and who(m) signed this document as representative(s) of the Dow AgroSciences LLC Limited Liability Company.

I Certify:

1. That I have seen the following documents:
Certificate of formation, dated July 1, 1997
Certificate of amendment, dated October 1, 1997
Board resolution, dated October 23, 1997
Board written consent, dated July 1, 1997

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That Dow AgroSciences LLC
Limited Liability
is a LLC Company legally constituted and in existence in accordance with the laws of the State of Delaware, United States of America

2.2. That the domicile of said Limited Liability Company is 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, United States of America.

2.3. That the purpose of purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the corporation purposes set forth in the charter of the mentioned Limited Liability company.

2.4. That Mr.(Messrs.) Kenneth L. Loertscher
Assistant Secretary and General Patent Counsel
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City Indianapolis

State Indiana

This 6th day of Feb. 19 98

Lydia S. Owens

Lydia S. Owens
Notary Public, State of Indiana
Hendricks County
My Commission Expires 03/05/00

* Documents must be identified with date and origin.

**CERTIFICACION NOTARIAL
Y AUTENTICACION CONSULAR**

1. Es necesaria la legalización con certificado notarial. El Notario Público debe certificar:
 - 1.1. Que la compañía está legalmente constituida y actualmente existente.
 - 1.2. Su domicilio.
 - 1.3. Que el propósito del poder está incluído en el objeto social de la compañía.
 - 1.4. Que el poderdante está autorizado para dar el poder en nombre de la compañía.
2. Los documentos que hay que mostrarle al Notario Público para probar los puntos anteriores, deben estar expresados en el Certificado Notarial con fecha y origen:
 - 2.1. Respecto a los puntos 1.1, 1.2 y 1.3 sugerimos referirse a los artículos de constitución con fecha y lugar de otorgamiento; y
 - 2.2. Para el punto 1.4 sugerimos mencionar la resolución de la Junta Directiva o los estatutos, según los cuales la persona que otorga el poder está autorizada para ello.
3. Enseguida el Señor Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

**NOTARIAL CERTIFICATION AND
CONSULAR AUTHENTICATION**

1. Notarial legalization is necessary. The Notary Public must certify:
 - 1.1. That the company is legally constituted and presently existent.
 - 1.2. Its place of business.
 - 1.3. That the purpose of the Power-of-Attorney is included in the activities of the company.
 - 1.4. That the grantor is empowered to give the Power of Attorney in the name of the company he represents.
2. The documents which the Notary Public had before him to prove the above points must be listed by him in the Notarial Certificate with dated and origin:
 - 2.1. In connection with points 1.1, 1.2 and 1.3 we suggest referring to the articles of incorporation with date and place of execution.
 - 2.2. For point 1.4 we suggest to mention the resolution of the Board of Directors and/or the by-laws whereby the person who grants the Power of Attorney has been authorized to give it.
3. Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según el artículo 259 del C. de P.C. el Señor Cónsul debe autenticar la última precedente autenticación.

TRADUCCION OFICIAL No.03.075.98 de un documento escrito en inglés el cual para su identificación se sella con el sello del Traductor al mismo tiempo que la presente. Esta traducción ha sido preparada por Bernarda R. de Martínez, Traductora Oficial debidamente reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores y aprobada por el Ministerio de Justicia de Colombia mediante Resolución No. 683 de 1991.

(Se traducen sellos y legalizaciones que aparecen a continuación de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Dow AgroSciences LLC, otorga Poder a favor de GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, EMILIO FERRERO y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ.)

Dado y firmado hoy 6 de febrero de 1998, en Indianápolis, Indiana, E.E.U.U., por Kenneth L. Loertscher, Subsecretario y Asesor General de Patentes.

(Sellos parciales en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO), en inglés y español referente a la capacidad legal que tenía KENNETH L. LOERTSCHER para otorgar el documento antes mencionado, expedido el 6 de febrero de 1998 en el Estado de Indiana.

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD), en inglés y español referente a la existencia legal de la sociedad Dow AgroSciences LLC, expedido en la Ciudad de Indianápolis, Indiana, E.E.U.U., el 6 de febrero de 1998.

(Firmado), Lydia S. Owens, Notario Público
(Sello notarial en tinta), LYDIA S. OWENS Notario Público,
Estado de Indiana, Condado de Hendricks Mi comisión expira el
03/05/00
(Sello notarial seco), LYDIA S. OWENS NOTARIO PUBLICO INDIANA
(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en
Chicago.)

ESTADO UNIDOS DE AMERICA
CERTIFICADO DEL CARGO
ESTADO DE INDIANA

Yo, SUE ANN GILROY, Secretario de Estado de Indiana, POR EL
PRESENTE CERTIFICO: que, de acuerdo con los archivos que obran
en mi oficina, LYDIA S. OWENS fue debidamente elegido y
nombrado para el cargo de NOTARIO PUBLICO en y para el Condado
de Hendricks y que el término de dicho cargo incluía la fecha
del 6 de febrero de 1998: que a todos sus actos oficiales se
les debe dar completa fe y crédito dentro y fuera de todas las
Corte de Justicia. EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he firmado y
estampado el Gran Sello del Estado de Indiana, en Indianápolis,
hoy 10 de febrero de 1998.

(Firma facsimilar), Sue Ann Gilroy
Secretario de Estado
(Firmado), Por: Mary Reeve
Suplente

(Adherido se encuentra sello de oblea dorado con texto en
relieve), SELLO DEL ESTADO DE INDIANA 1816

(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

(En español), Certificación de la firma y cargo de MARY REEVER, de la existencia legal de la compañía DOW AGROSCIENCES LLC y de la autoridad que tenía su representante Legal, KENNETH L. LOERTSCHER, para otorgar el poder mencionado arriba. Esta certificación fue expedida por el CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN CHICAGO, ILLINOIS, bajo el N° 254, de fecha 20 de febrero de 1998 y firmada por Carlos Alfonso Negret Mosquera, Cónsul General. Pagados Impuesto de Timbre y Derechos Consulares por valor de veintiún dólares.

(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

(al dorso), Legalización de la firma que antecede expedida el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES bajo el No. 221-220, de fecha 11 de marzo de 1998 y firmada por el Jefe de Legalizaciones.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual se remito.

Bogotá, 17 de marzo de 1998

COLO 6641-801-001-3

BRM.137

Bernarda R. de Martínez
Bernarda R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 683 Minjusticia 1994

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

022686

CUA FIRMARÁ POR EL EN
DOCUMENTO DESEMPLEO
LAS FUNCIONES INDICADAS

BO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

98 MAR 18 AMU 56

JEFE DE REALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIORES FIR-
MA(S) PUESTA(S) POR

[Signature]

IDENTIFICADOS CON C.C. NO. (S)

ES (SON) AUTENTICA(S)

SANTAFE DE BOGOTA, 17 MAR 1998

NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA

CAVELIER

ABOGADOS

TENET
CABLES: CAVELEYES
TELEX: 45479 CAVE-CO
TELEX: (23) 7407375 CAVE-UC

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72-35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELEFONOS: (57) (1) 347-36 11
(57) (1) 212-01 00
TELEFAX: (57) (1) 217-92 11
(57) (1) 235-88 50

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

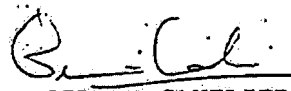
Poderdante: DOW AGROSCIENCES LLC

Poder conferido el: 06-02-98

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder que me ha sido conferido en la persona del doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,


GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

E-MAIL: C:USA, A:TELEMAIL, O:SPRINTCOL, FN:CAVE, SN:ABO

INTERNET: CAVE.ABO@sprintcol.sprint.com

NIT. 860.041.367-3

[Signature]
NOTARIA S.E.
PAOLO MENDEZ
BARRAL S.
Circulo Sexto de Bogotá

G.L.L.

En constancia se firma esta Diligencia
que el contenido del mismo es cierto.
domiciliado(s) en Bogotá y dec. archaron) que la(s) firma(s) que
aparecen(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y

47832
287734
4721229

que a(los) otorgaron) a(s) C. C.
478049

[Signature]
[Signature]
[Signature]

BOGOTÁ, D. C.
NOTARIO SEXTO ENCARGADO DEL CIRCULO DE BOGOTÁ.
PAOLO MENDEZ BARRAL S.
25 FEB 1998

RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

VIII-2-1	Declaration: Entitlement to apply for and be granted a patent Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent (Rules 4.17(ii) and 51bis.1(a)(ii)), in a case where the declaration under Rule 4.17(iv) is not appropriate: Name (LAST, First)	In relation to this international application DOW AGROSCIENCES LLC is entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:
VIII-2-1(i v)		an assignment from BLAND, Douglas C. to DOW AGROSCIENCES LLC, dated 10 November 2011 (10.11.2011)
VIII-2-1(i v)		an assignment from TOYZAN, Todd William to DOW AGROSCIENCES LLC, dated 10 November 2011 (10.11.2011)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

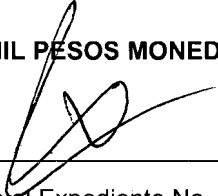
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0051581
		Bogotá D.C., Mayo 28 de 2013 - 16:34:30

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	560941964	28/05/2013	16.624.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	
1 50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	
			Vr. UNIDITARIO Vr. CONCEPTO
			500.000.00 500.000.00
			<u>\$500.000.00</u>
			=====

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-132895- -00000-0000
Fecha: 2013-05-30 16:17:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 43

0020: 10975-841-162-2.

42

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

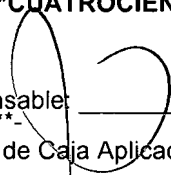
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0049123
		Bogotá D.C., Mayo 22 de 2013 - 08:28:05

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	189813061	21/05/2013	16.260.400.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	
1	50005-01-01 SOLICITUDES	2205 DIVISIONAL SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN CONT. DERE	
			Vr. UNIDITARIO Vr. CONCEPTO
			450.000.00 450.000.00
			<u>\$450.000.00</u>
			=====

SON: **CUATROCIENTOS CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-132895- -00000-0000
Fecha: 2013-05-30 16:17:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 43

COLO: 10975-841-162-2.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) Prioridad (32) Fecha (33) País 61/419,296 2010/12/03 US (51) Int Cl: C07C 209/022, C07D 295/084 (71) Solicitante(s) DOW AGROSCIENCES LLC (72) Inventor(es) DOUGLAS C. BLAND Y TODD WILLIAM TOYZAN (74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 2013/07/03 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 2011/11/23 No. de solicitud PCT/US2011/061981 (87) Publicación internacional Fecha: 2012/06/07 N° publicación: WO 2012/074858 A2	
(54) Título: PROCESOS PARA LA PREPARACIÓN DE ENAMINAS REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS	

Resumen:

La invención descrita en este documento está relacionada con el campo de los procesos para la preparación de las enaminas



Esquema 1

donde R1, R2, R3, R4, R5 y mayor información se revelan en el presente documento.



No. 13-132895- -00000-0000

Fecha: 2013-05-30 16:17:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 43

PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO D

☐	Indicación que se solicita una patente
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐