

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-132898- -00000-0000

Fecha: 2013-05-30 16:18:16
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 40

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO _____ PROCESOS PARA LA PREPARACION DE ENAMINAS

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. 13-132898- -00000-0000 Fecha: 2013-05-30 16:18:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 40 Radicación
--	---

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

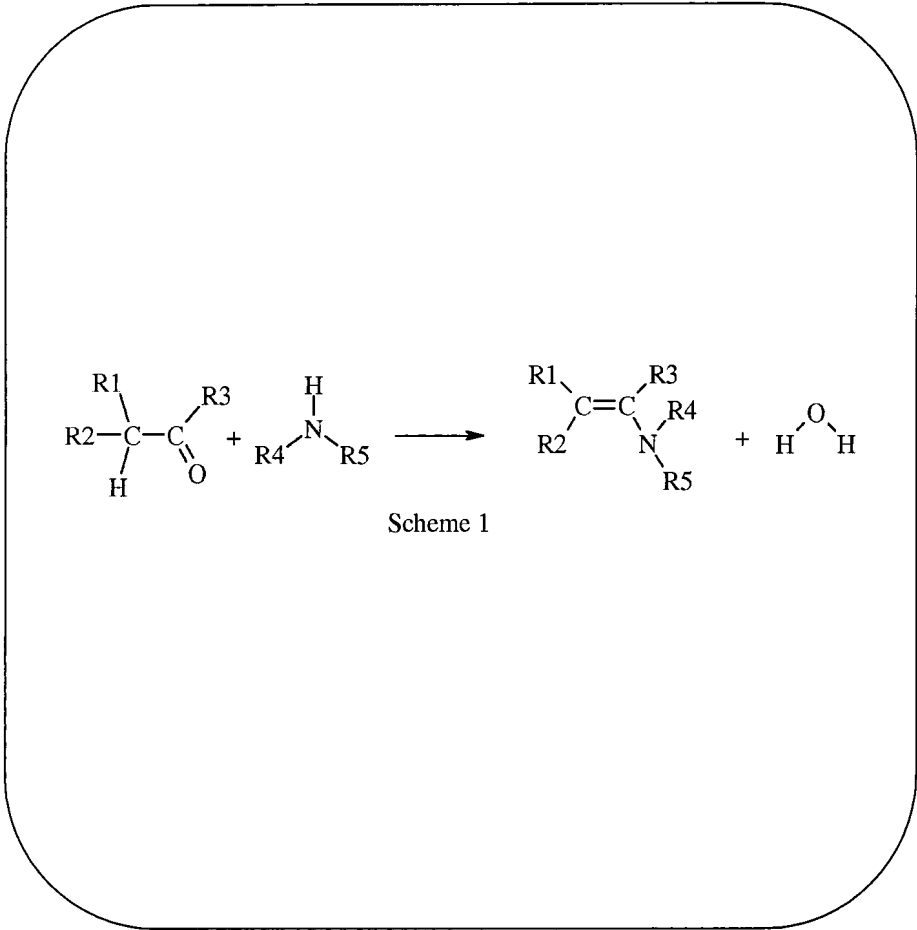
1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/US2011/061983	Fecha 2011/11/23
Publicación Internacional No.		WO 2012/074860 A1	Fecha 2012/06/07
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN		
PROCESOS PARA LA PREPARACIÓN DE ENAMINAS			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
A01N 043/042			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
DOW AGROSCIENCES LLC			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América	No. TELÉFONO 3 47 36 11
CIUDAD		Indianapolis	CORREO ELECTRÓNICO clientes@cavelier.com
DEPARTAMENTO/ESTADO		Indiana	NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN
PAÍS DE RESIDENCIA		Estados Unidos de América	Estado de Delaware, Estados Unidos de América
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	DIRECCIÓN
1. Estados Unidos de América	Michigan	Midland	331 Broadhead Drive, Midland, Michigan 48642, Estados Unidos de América
2. Estados Unidos de América	Michigan	Freeland	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		No. TELÉFONO 3 47 36 11
CIUDAD	BOGOTA		CORREO ELECTRÓNICO cavelier@cavelier.com
PAÍS	COLOMBIA		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	61/419,300	2010/12/03
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
<i>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.</i>				
☐ 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			
<i>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.</i>				
☐ 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			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>				
☐ 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. <u>13-0051582</u> No. <u>13-0051606</u>	Fecha: <u>2013/05/28</u> Fecha: <u>2013/05/28</u>
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL			
<i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>				
Nombre del Firmante LUZ CLEMENCIA DE PAEZ			Firma <u><i>LUZ CLEMENCIA DE PAEZ</i></u> <u>TP#23555 CSJ</u>	
C.C 35.456.344 de Usaquén			Tarjeta Profesional 23.555	

SCTSDCID-AF243118WPC10975

17	ANEXOS
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: <u>13</u> 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: <u>22</u> 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. (Declaraciones 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 12 reivindicaciones adicionales a 10 por \$360.000.

FIGURA CARACTERISTICA



- (51) International Patent Classification:
A01N 43/42 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2011/061983

(22) International Filing Date:
23 November 2011 (23.11.2011)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/419,300 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:

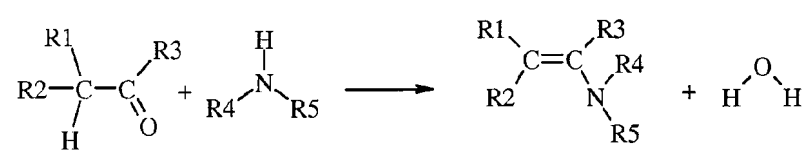
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: PROCESSES FOR THE PREPARATION OF ENAMINES



Scheme 1

(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.

WO 2012/074860 A1

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. 61/419.300 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.

7

Davidson, Ber., 69, 2106 (1936). Mannich y Davidson 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-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

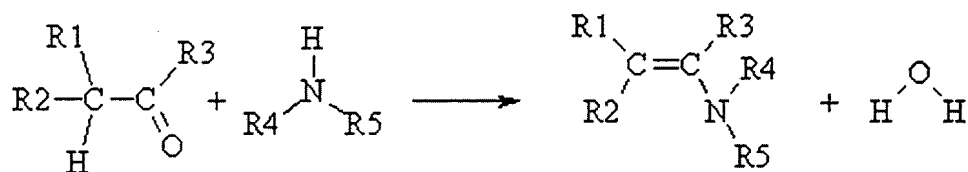
La Patente Internacional WO 2009/007460 A2, ver en la página 13, el ejemplo 1.a.

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 descriptos en el presente documento pueden ser ilustrados tal como en el esquema 1.

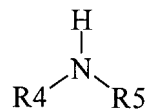


Esquema 1

En general, la invención es un proceso que comprende:

(A) hacer reaccionar, en una zona de reacción que comprende un solvente, una amina y un carbonilo para producir una enamina y H₂O

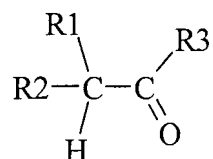
(1) donde dicha amina tiene la siguiente fórmula



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 junto con N

representan un anillo de 5 - ó 6- miembros saturado o insaturado, y

- (2) en el que dicho carbonilo (es decir, un aldehído o una cetona) 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 C_2-C_8 , arilalquilo C_7-C_{12} , alquilaminoalquilo C_2-C_8 , arilo, y heteroarilo, y

(3) donde dicha reacción, en dicha zona de reacción, se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprenden

(a) una presión de, aproximadamente, de 100 Pascales (Pa) a, aproximadamente, 120000 Pa, y

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

(4) en el que dicho disolvente inicialmente consta de un líquido no polar de alto punto de ebullición, un líquido polar de alto punto de ebullición, y que comprende, además, H_2O producida a partir de la condensación de dicha amina y dicho carbonilo para producir dicha enamina, y

(B) la eliminación de una fase de vapor de dicha zona

de reacción donde dicha fase de vapor comprende H_2O .

Cantidades aproximadamente equimolares de dicha amina y dicho carbonilo pueden ser utilizadas en el proceso, aunque se pueden emplear los excesos de uno o del otro. La relación molar de amina al carbonilo puede ser de, aproximadamente, 0,9 a 1,2, sin embargo, se prefiere un ligero exceso molar de amina al carbonilo como, por ejemplo, una relación molar mayor que 1, pero que sea menor de, aproximadamente 1,1.

La reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente que inicialmente se compone de:

(1) líquidos no polares de alto punto de ebullición, tales como los líquidos de hidrocarburos, más preferentemente, los líquidos de hidrocarburos aromáticos, tales como, por ejemplo, benceno, tolueno o xileno. En la actualidad, el tolueno es el líquido preferido;

(2) líquidos polares de alto punto de ebullición, tales como acetonitrilo, etanol, y luego

(3) comprende, además, H_2O producida a partir de la condensación de dicha amina y dicho carbonilo para producir dicha enamina.

En otra realización de esta invención, dicha reacción se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprende

una presión de, aproximadamente 1000 Pa, a aproximadamente 60000 Pa y una temperatura desde aproximadamente 10° C a aproximadamente 80° C.

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

En otra realización de esta invención, dicha reacción se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprende una presión desde, aproximadamente 5000 Pa a 15000 Pa y una temperatura de aproximadamente 25° C a aproximadamente 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 dicha reacción.

Es preferible en tales procesos que el H₂O se elimine en condiciones azeotrópicas. También es preferible, si no se utilizan desecantes para quitar el H₂O.

En otra realización de esta invención, R1 y R2 son independientemente alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cada una de los cuales está, independientemente sustituido con uno o

más S-R6 en la que cada R6 se selecciona independientemente del alquilo C₁-C₈.

En otra realización de esta invención, R3 es H.

En otra realización de esta invención, R4 y R5 son cada uno, independientemente seleccionados de alquilo C₁-C₈ y cicloalquilo C₃-C₈. En otra realización de esta invención, R4 y R5 junto con N representan un anillo de 5 - ó 6 miembros saturados o insaturados.

En otra realización de esta invención, dicha amina es pirrolidina y dicho carbonilo es 3-metilsulfanil-butiraldehído. En otra realización de esta invención, dicha enamina es 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina.

EJEMPLOS

Los ejemplos son para fines ilustrativos y no deben ser considerados como limitantes de la invención revelada en el presente documento como que son sólo para las realizaciones descriptas en estos ejemplos.

Ejemplo comparativo: Preparación de 1-(3-metiltiobut-1-enil)pirrolidina.

Un frasco de fondo redondo de tres bocas, de 250 ml equipado con una cabeza de destilación de recorrido corto se conectó a un frasco receptor que contiene un condensador de acetona con hielo seco. A

este recipiente de reacción se le cargaron 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 de 3° C hasta 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 1: Preparación de 1-(3-metiltiobut-1-enil) pirrolidina.

A un frasco de 3 litros de tres cuellos de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, cabeza de destilación de recorrido corto y le fue cargado un relleno de nitrógeno con 61g (0,86 moles) de pirrolidina seguido por 100 ml de tolueno y 200 ml de acetonitrilo (33 por ciento de tolueno en aceto nitrilo v/v). La mezcla fue enfriada en un baño de agua helada y luego se le agregaron en forma continua 558 g (0,78 moles) de un 16 por ciento por peso de 3-metiltiobutonal en una solución de tolueno mediante un embudo de adición durante un período de 130 minutos. La temperatura interna de la reacción fue mantenida por debajo de los 7°C durante el agregado del aldehído. El baño helado fue eliminado y una

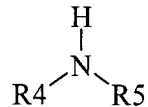
presión de, aproximadamente 6600 Pa fue aplicada al sistema. La mezcla de la reacción fue calentada hasta los 15° C (temperatura del recipiente) en cuyo momento el destilado comenzó a ser recolectado en la cabeza superior. La temperatura de reacción interna se calentó hasta que la temperatura del recipiente alcanzó los 33° C. El tiempo total para la destilación fue de, aproximadamente 1 hora. La mezcla de la reacción se rellenó con nitrógeno y luego se enfrió a la temperatura ambiente. Un total de 282,4 g del destilado fue recogido en la cabeza superior. Los fondos de la destilación de la reacción se recogieron para dar un 25,0 por ciento por peso de 1-(3-metiltiobut-1-enil) pirrolidina en la solución de tolueno (el rendimiento fue de, aproximadamente un 89 por ciento en base a la espectroscopia de ¹H RMN con acetato de bencilo como el estándar interno).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende:

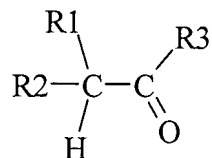
(A) hacer reaccionar, en una zona de reacción que comprende un solvente, una amina y un carbonilo para producir una enamina y H₂O

(1) donde dicha amina tiene la siguiente fórmula



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 tomados juntos con N representan un anillo de 5 - ó 6- miembros saturado o insaturado, y

(2) en el que dicho carbonilo (es decir, un aldehído o una cetona) tiene la siguiente fórmula



(a) en la que R1 y R2 se seleccionan cada

uno, independientemente, de alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxialquilo C₂-C₈, arilalquilo C₇-C₁₂, alquilaminoalquilo C₂-C₈, arilo, y heteroarilo, cada uno de los cuales está, 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,

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

(3) donde dicha reacción, en dicha zona de reacción, se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprenden

(a) una presión desde, aproximadamente, 100 Pascales (Pa) a, aproximadamente, 120000 Pa, y

(b) una temperatura por debajo de

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

- (4) donde dicho solvente, inicialmente, comprende un líquido no polar de alto punto de ebullición, un líquido polar de alto punto de ebullición, y comprende, además, H_2O producida a partir de la condensación de dicha amina y dicho carbonilo para producir dicha enamina, y

(B) la eliminación de una fase de vapor de dicha zona de reacción donde dicha fase de vapor comprende H_2O .

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

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, en donde la reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente que

comprende inicialmente dicho líquido no polar de alto punto de ebullición en donde dicho líquido es el benceno.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se lleva a cabo la reacción en presencia de un solvente que comprende inicialmente dicho líquido no polar de alto punto de ebullición en donde dicho líquido es el tolueno.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente que comprende inicialmente dicho líquido no polar de alto punto de ebullición en donde dicho líquido es el xileno.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se lleva a cabo la reacción en presencia de un solvente que inicialmente comprende dicho líquido polar de alto punto de ebullición donde dicho líquido es acetonitrilo.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se lleva a cabo la reacción en presencia de un solvente que, inicialmente comprende dicho líquido polar de alto punto de ebullición en donde dicho líquido es el etanol.

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

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

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

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina se produce a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición térmica de 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha H₂O se extrae en condiciones azeotrópicas.

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en donde no se utilizan desecantes para eliminar el H₂O.

16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dichas R1 y R2 son, independientemente, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cada una de ellas, independientemente

sustituidas con uno o más S-R6 en la que cada R6 se selecciona independientemente del alquilo C₁-C₈.

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

18. 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.

19. 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.

20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho amina es pirrolidina y dicho carbonilo es 3-metilsulfanil-butiraldehído.

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

22. Un proceso que comprende:

- (A) hacer reaccionar, en una zona de reacción que contiene un solvente, pirrolidina y 3-metilsulfanil-butiraldehído para producir 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina y H₂O, en donde dicha reacción, en dicha zona de reacción, se lleva a cabo bajo condiciones de destilación que comprende:

- (1) una presión de 5000 Pascales (Pa) a aproximadamente 15000 Pa, y
- (2) una temperatura de aproximadamente 25° C a aproximadamente 65° C, y

en donde dicho solvente comprende inicialmente tolueno y acetonitrilo, y comprende, además, H₂O producida a partir de la condensación de dicha pirrolidina y dicho 3-metilsulfanil-butiraldehído para producir dicho 1-(3-metilsulfanil-but-1-enil)-pirrolidina, y

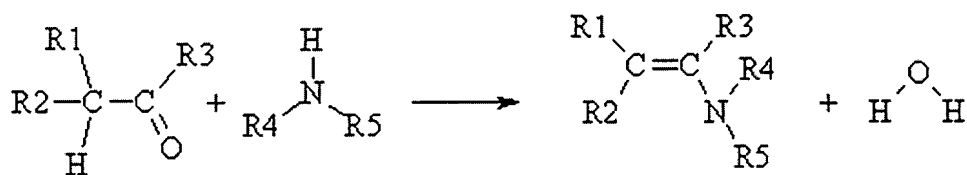
- (B) la eliminación de una fase de vapor de dicha zona de reacción donde dicha fase de vapor comprende H₂O.

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

Daniel de las Carreras

RESUMEN

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



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

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4ª N° 72-35
BOGOTÁ, S - 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.
51929; 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,
ejercen 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. 632;
GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa.
51929; 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
WPPDRE-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.

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/cn Indianapolis, Indiana 46268

United States of America

Kenneth L. Loertscher

Signature

Firma

Kenneth L. Loertscher
Assistant Secretary
& General Patent Counsel





Consulado General de Colombia

500 NORTH MICHIGAN AVENUE, SUITE 2040
CHICAGO, ILLINOIS 60611

TEL (312) 923-1186 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. LOERTSCHER, 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 NEGRETE MOSQUERA
Cónsul General



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Cm 621
321220
Repart
CATEGORIA APARTE DEL
DOCUMENTO DESERTEA
FUNCIONES INDICADAS

"NO SE ASUME"
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

1990 MAR 11 11:55

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Barbara R. de Martinez
Traductora e Interpretes Oficial
Resolución 633 Minjusticia 1991

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



Sue Anne Gilroy
Secretary of State

by: Chicago Deputy

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 1998
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 firmó(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 América.

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 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 1998
appeared before me
Kenneth L. Loertscher

who(n) I know personally and who(n) signed this document as representative(s) of the DOW AGROSCIENCES LLC Limited Liability Company named Dow AgroSciences LLC

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 Company is a Corporation 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 05/05/00

* Documents must be identified with date and origin.

Daw Agroservices LLC

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 incluido 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.)

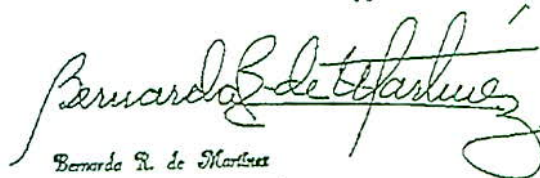
(al dorso), Legalización de la firma que antecede expedida el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES bajo el No. 221220, de fecha 11 de marzo de 1998 y firmada por el Jefe de Legalizaciones.

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



Bernardo R. de Marlina
Traductor e Interprete Oficial
Resolución 600 Minjusticia 1991

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
 BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIR-
 MA(S) PUESTA(S) POR _____
 _____ IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s) _____
 _____ ES(SON) AUTENTICA(S)
 SANTAFE DE BOGOTA, 17 MAR 1998



BO SE ASUME
 RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
 98 MAR 18 AM 11 56
 JEFE DE LEGALIZACIONES
 SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
 EXTERIORES
 022686
 CUYA FIRMA APARECE EN EL
 DOCUMENTO DESEMPLEA
 LAS FUNCIONES INDICADAS

WEB SITE: www.cavelier.com
E-MAIL: cavelier@cavelier.com

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72-35
BOGOTÁ 3, COLOMBIA

TELÉFONO: (57) (1) 347-3611
TELÉFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

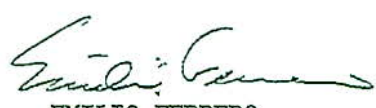
E. S. D.

Poderdante : DOW AGROSCIENCES LLC

Poder conferido el : 06/02/1998 .

Yo, EMILIO FERRERO, obrando como apoderado principal del poderdante arriba mencionado, mediante el presente escrito sustituyo el poder a mi otorgado a la doctora LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, identificada con cédula de ciudadanía No. 35.456.344 y Tarjeta Profesional N°23.555, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.



EMILIO FERRERO
T.P.A. N° 31.929
C.C. N° 438.019 de Usaquén

Acepto:



LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

T.P.A. N° 23.555
C.C. No. 35.456.344 de Usaquén

NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ
 RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
 Bogotá, D.C.
 Ante mi ASPIRO QUINTERO ASESOR 22 OCT 2009
 NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE
 BOGOTÁ, D.C.
 Comparado(aron) *Enrico T...*
Williamson y la...
...
 Quien(es) escribió(aron) la(s) C.C.
 AL 1380197234927
 LE 38453472330
 Y declaró(aron) que la(s) firma(s) que en...
 en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y
 que el contenido del mismo es cierto.
 En sociedad se firma esta diligencia.

Enrico T...
Luz Clemencia Sobrera



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
- / -

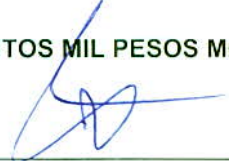
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0051582
		Bogotá D.C., Mayo 28 de 2013 - 16:34:30

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	Vr. UNDITARIO Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	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. 13-132898- -00000-0000
Fecha: 2013-05-30 16:18:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 40

Cofo: 10975-841-163-01

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

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0051606
		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	Vr. UNIDITARIO Vr. CONCEPTO
12 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00 360.000.00
			===== \$360.000.00 =====

SON: **TRESCIENTOS SESENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

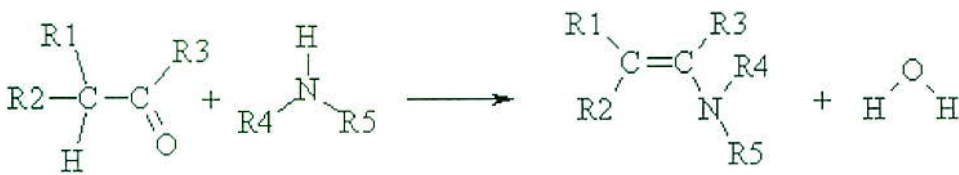
No. 13-132898- -00000-0000
Fecha: 2013-05-30 16:18:16 Dep. 2020 DIR. NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 40

0020: (0975-841-1630.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD FASE NACIONAL PCT	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) <i>Prioridad</i> (32) <i>Fecha</i> (33) <i>País</i> 61/419,300 2010/12/03 US (51) Int Cl: A01N 043/042 (71) Solicitante(s) DOW AGROSCIENCES LLC (72) Inventor(es) DOUGLAS C. BLAND 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/US2011/061983 (87) Publicación internacional Fecha: 2012/06/07 N° publicación: WO 2012/074860 A1	
(54) Título: PROCESOS PARA LA PREPARACIÓN DE ENAMINAS	

Resumen:

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



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



No. 13-132898-00000-0000

Fecha: 2013-05-30 16:18:16
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 40

PATENTE DE INVENCION ☐

MODEL

☐	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 ☐