Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

00 22600

DATOS DEL SOLICITANTE

Ver divisional

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social: AVENTIS CROPSCIENCE S.A.

No. de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio: FRANCIA

Departamento o Estado: LYON

Dirección: 55 Avenue René Cassin, 69009

Ciudad

Teléfono

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre: CARLOS R. OLARTE

Dirección: CALLE 35 No. 7-25 Piso 4

Ciudad: SANTAFE DE BOGOTÁ

Teléfono: 285-14-00/570-0010

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es): JEAN ERICK,ANCEL, GILLES PERRIN-JANET, MANUEL VANGELISTI, PIERRE VERSPROUMY.

Identificación

Dirección

Ciudad

Teléfono

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención: PROCEDIMIENTOS PARA PREPARAR COMPUESTOS INTERMEDIOS DE PLAGUICIDAS.

PRIORIDAD REIVINDICADA SI ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

(33) País	(32) Fecha	(31) No. Solicitud
GB	Marzo 31, 1999	9907458.5

Para Publicar a los ☒ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☐
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC	☐
Recibo de la tasa respectiva	☒
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras de la publicación	☐
Si se reivindica prioridad Andina:	
Copia de la primera solicitud	☐
Traducción oficial	☐
Si se reivindica prioridad Unionista:	
Copia certificada de la primera solicitud	☒
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior	
Traducción simple	☐
Capítulo descriptivo	☒
Dibujos, planos necesarios	☐
Capítulo reivindicatorio	☒
Tarjeta archivo propietarios según formato	☒
Tarjeta archivo temático según formato	☒
Extracto para publicación según formato	☒
Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cms	☒
Otros Documentos	☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

NOMBRE CARLOS R. OLARTE CC. 79.782.747 de Bogotá T.P.No. 74.295

3

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : [illegible] Folios: 17
Fecha "NIT" : 2000-02-29 17:40:12
Proceso : [illegible]
Dep. Destino: 2000 DIVISION DE ASUNTOS ESPECIALES

NIT : 800173607 2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 00 - 6,519
FECHA : ENERO 28 DE 2000

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	V. PAGO
ALVARO CORREA ORDOÑEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00024 2	074022	28/01/2000	12,575,..0.00

***** D O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTAS	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005 01:07 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	50,[illegible].0.
		TOTAL : :	50.[illegible]

SON: CINCUENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE: _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

4

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Fecha [illegible]: 2000-01-04 17:42:05
Usuario : [illegible]
Descripción: 2000 01 [illegible] DE VALORES OPERACIONES

NIT : 8001760[illegible]

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 00 - 450
FECHA : ENERO 4 DE 2000

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	VR. PAGO
ALVARO CORREA ORDONEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00024-9	071782	04/01/2000	$2,515,[illegible].00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	IDENTIFICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE I[illegible]	$[illegible]
		TOTAL :	$ [illegible]

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE NO. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

The Patent Office

INVESTOR IN PEOPLE

The Patent Office
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 74(1) and (4) of the Deregulation & Contracting Out Act 1994, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the documents as originally filed in connection with the patent application identified therein.

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered.

In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p.l.c., plc, P.L.C. or PLC.

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules.

Signed Andrew Cleary

Dated 15 March 2000

Patents Form 1/77

Pat s A 977
(Rule 16)

The Patent Office

31 MAR 1999
RECEIVED BY HAND

Request for grant of a patent

(See the notes on the back of this form. You can also get an explanatory leaflet from the Patent Office to help you fill in this form)

The Patent Office

Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1. Your reference — PH99015

2. Patent application number — 9907458.5 — 31 MAR 1999

3. Full name, address and postcode of the or of each applicant *(underline all surnames)*

Rhone-Poulenc Agro
14-20 Rue Pierre Baizet
Lyon F-69263
Cedex 09

Patents ADP number *(if you know it)* 6867900007

If the applicant is a corporate body, give the country/state of its incorporation — FRANCE

4. Title of the invention

PROCESSES FOR PREPARING PESTICIDAL INTERMEDIATES

5. Name of your agent *(if you have one)*

"Address for service" in the United Kingdom to which all correspondence should be sent *(including the postcode)*

Rachel M Colegate
Patent Department
Rhone-Poulenc Agriculture Ltd
Fyfield Road
Ongar, Essex
CM5 0HW

Patents ADP number *(if you know it)* 7594815001

6. If you are declaring priority from one or more earlier patent applications, give the country and the date of filing of the or of each of these earlier applications and *(if you know it)* the or each application number

Country	Priority application number *(if you know it)*	Date of filing *(day / month / year)*

7. If this application is divided or otherwise derived from an earlier UK application, give the number and the filing date of the earlier application

Number of earlier application	Date of filing *(day / month / year)*

8. Is a statement of inventorship and of right to grant of a patent required in support of this request? *(Answer 'Yes' if:*

a) any applicant named in part 3 is not an inventor, or
b) there is an inventor who is not named as an applicant, or
c) any named applicant is a corporate body.
See note (d))

YES

Patents Form 1/77

9. Enter the number of sheets for any of the following items you are filing with this form. Do not count copies of the same document

Continuation sheets of this form	-
Description	11
Claim(s)	3
Abstract	1
Drawing(s)	-

10. If you are also filing any of the following, state how many against each item.

Priority documents	-
Translations of priority documents	-
Statement of inventorship and right to grant of a patent *(Patents Form 7/77)*	1
Request for preliminary examination and search *(Patents Form 9/77)*	-
Request for substantive examination *(Patents Form 10/77)*	-
Any other documents *(please specify)*	-

11. I/We request the grant of a patent on the basis of this application.

Signature RM Colegate. Date 31/3/98

12. Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom

Rachel M Colegate
01277 301201

Warning

After an application for a patent has been filed, the Comptroller of the Patent Office will consider whether publication or communication of the invention should be prohibited or restricted under Section 22 of the Patents Act 1977. You will be informed if it is necessary to prohibit or restrict your invention in this way. Furthermore, if you live in the United Kingdom, Section 23 of the Patents Act 1977 stops you from applying for a patent abroad without first getting written permission from the Patent Office unless an application has been filed at least 6 weeks beforehand in the United Kingdom for a patent for the same invention and either no direction prohibiting publication or communication has been given, or any such direction has been revoked.

Notes

a) If you need help to fill in this form or you have any questions, please contact the Patent Office on 0645 500505.

b) Write your answers in capital letters using black ink or you may type them.

c) If there is not enough space for all the relevant details on any part of this form, please continue on a separate sheet of paper and write "see continuation sheet" in the relevant part(s). Any continuation sheet should be attached to this form.

d) If you have answered 'Yes' Patents Form 7/77 will need to be filed.

e) Once you have filled in the form you must remember to sign and date it.

f) For details of the fee and ways to pay please contact the Patent Office.

PH99015

PATENTS ACT 1977

SPECIFICATION

BRITISH PATENT APPLICATION ENTITLED

PROCESSES FOR PREPARING PESTICIDAL INTERMEDIATES

in the name of Rhône-Poulenc Agro

14-20 Rue Pierre Baizet, Lyon 69263, Cedex 09, France

Processes For Preparing Pesticidal Intermediates

This invention relates to novel processes for preparing intermediates (particularly certain aniline compounds and phenylhydrazine derivatives) useful in the preparation of pesticides.

European Patent Publication Nos. 0295117 and 0234119 describe the preparation of pesticidally active phenylpyrazole compounds and of 5-amino-1-aryl-3-cyanopyrazole intermediate compounds used in their synthesis.

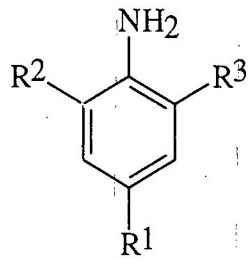
Various methods for preparing these compounds are known. The present invention seeks to provide improved or more economical methods for the preparation of pesticides and the intermediate compounds useful in preparing them.

4-Trifluoromethylaniline and 2,6-dichloro-4-trifluoromethylaniline are valuable compounds used for the synthesis of pesticidally active phenylpyrazole compounds. A number of methods are known for preparing these compounds. However these procedures are expensive and the compounds are difficult to prepare requiring multi-step synthetic procedures. For example US patent publication number 4096185 describes the preparation of 4-trifluoromethylaniline by the reaction of 4-chlorobenzotrifluoride with ammonia at 200°C in the presence of potassium fluoride and cuprous chloride in a Hastelloy vessel. There remains a need to develop new methods for obtaining these compounds.

The present applicants have surprisingly discovered novel processes for the preparation of certain substituted anilines and phenylhydrazines, thus providing a new method

for preparing important 5-amino-1-phenyl-3-cyanopyrazole compounds which are valuable intermediates for the preparation of pesticides.

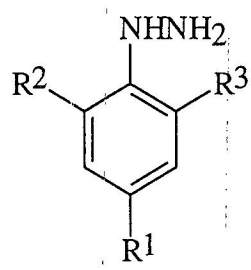
The present invention accordingly provides a process (A) for the preparation of a compound of formula (I):



(I)

wherein R^1 represents haloalkyl (preferably trifluoromethyl), haloalkoxy (preferably trifluoromethoxy) or $-SF_5$; and

R^2 and R^3 each independently represent a hydrogen or chlorine atom; or an acid addition salt thereof; which process comprises the hydrogenolysis of a compound of formula (II):



(II)

wherein R^1, R^2 and R^3 are as hereinbefore defined, or an acid addition salt thereof, with a metal or metal compound (for example a metal salt) under reducing conditions.

Certain compounds of formula (I) and (II) are novel and as such form a feature of the present invention.

Unless otherwise specified in the present specification 'haloalkyl' and 'haloalkoxy' are straight- or branched- chain alkyl or alkoxy respectively having from one to three carbon

atoms substituted by one or more halogen atoms selected from fluorine, chlorine and bromine.

The acid addition salts referred to in the invention are preferably the salts formed from strong acids such as mineral acids, for example sulphuric acid or hydrochloric acid.

The hydrogenolysis may be performed using a metal or metal salt selected from Raney nickel (a nickel-aluminium alloy) optionally in the presence of iron, manganese, cobalt, copper, zinc or chromium; stannous chloride; zinc in the presence of acetic acid; and a molybdenum (III) salt. The reaction may also be carried out using Raney nickel, platinum or palladium (which may be supported on charcoal or other inert material) in the presence of hydrogen gas. When the reaction is performed with hydrogen gas a pressure of 2 to 20 bars (preferably 5 to 10 bars) is generally used. The hydrogenolysis is preferably performed using Raney nickel.

The reaction is generally conducted in a solvent which may be selected from alcohols such as methanol or ethanol; ethers; and aromatic hydrocarbons (methanol and ethanol are preferred solvents).

The reaction temperature is generally from 20°C to 150°C, preferably from 20°C to 90°C. The amount of catalyst employed is generally from 0.01 to 3 molar equivalents (preferably from 0.05 to 2 molar equivalents), although when the reaction is carried out under an atmosphere of hydrogen, a smaller amount generally gives satisfactory results.

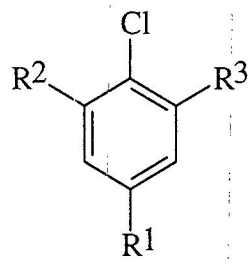
In formulae (I) and (II) and in the formulae depicted hereinafter R^1 preferably represents trifluoromethyl, trifluoromethoxy or $-SF_5$.

Particularly preferred compounds of formula (I) are 2,6-dichloro-4-trifluoromethylaniline;

2-chloro-4-trifluoromethylaniline; and 4-trifluoromethylaniline.

Process (A) seeks to enable aniline compounds of formula (I) to be obtained in high yield from readily available starting materials. Furthermore the reaction can be very simple and economical to perform, and product isolation can be straightforward. Another possible advantage of this method is that the compounds of formula (I) may be prepared at moderate temperatures and pressures, whereas prior art methods require high temperatures.

According to a further feature of the present invention there is provided a process (B) for the preparation of a compound of formula (II) wherein R^1, R^2 and R^3 are as hereinbefore defined, which comprises the reaction of a compound of formula (III):



(III)

wherein R^1, R^2 and R^3 are as hereinbefore defined, with hydrazine or an acid addition salt or source thereof.

Compounds of formula (III) are known or may be prepared by known methods.

Preferably hydrazine hydrate is used in the process.

When an acid addition salt of hydrazine is employed a base such as a trialkylamine (for example triethylamine) is optionally present.

Particularly preferred compounds of formula (II) are 2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenylhydrazine; 2-chloro-4-

trifluoromethylphenylhydrazine; and 4-trifluoromethylphenylhydrazine.

The reaction may be conducted in a solvent chosen from cyclic or aliphatic ethers such as tetrahydrofuran, 1,4-dioxan or 1,2-dimethoxyethane; N-methylpyrrolidone; dimethyl sulphoxide; N,N-dimethylformamide; sulpholane; N,N,N',N'-tetramethylurea; aromatic hydrocarbons which may be substituted with one or more alkyl groups or chlorine atoms, such as chlorobenzene or xylene; and pyridine. Preferred solvents include pyridine, tetrahydrofuran, N,N,N',N'-tetramethylurea and 1,4-dioxan (pyridine and tetrahydrofuran are especially preferred). The amount of solvent used is generally from 1 to 10ml (preferably from 4 to 8ml) per gramme of compound of formula (III).

The process is generally performed in an autoclave or other sealed vessel.

The reaction temperature is generally from 50°C to 250°C, preferably from 120°C to 200°C. The reaction is generally conducted using from 1 to 20 molar equivalents (preferably 4 to 8 molar equivalents) of the hydrazine source.

A catalyst may optionally be used in the reaction, and when present is generally chosen from alkali and alkaline earth metal fluorides such as potassium fluoride. The amount of catalyst employed is generally from 0.05 to 2 molar equivalents (preferably from 0.5 to 1 molar equivalents). The reaction may also be effected in the presence of copper or a copper salt, preferably copper (I) chloride.

The process of the invention for the preparation of compounds of formula (II) represents in certain aspects an improvement over the prior art. Process (B) is particularly useful for the preparation of the valuable

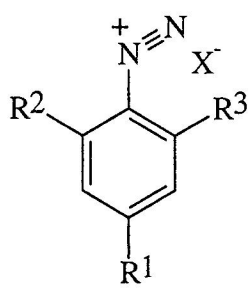
intermediate 2-chloro-4-trifluoromethylphenylhydrazine, because the reaction proceeds in high yield and isomer purity and provides together with the other processes of the present invention an efficient method for obtaining important pesticidal phenylpyrazole compounds. Unwanted isomer product produced in small amounts can be removed, for example, by crystallisation, for example from petroleum ether, or for example by crystallistion at a later stage in the synthetic scheme.

Moreover when process (B) is used for the preparation of 4-trifluoromethylphenylhydrazine, in which the reactant (4-chlorobenzotrifluoride) is particularly unreactive, the reaction proceeds with excellent regioselectivity. In addition the use of catalysts has been found to increase the rate of the reaction. In this instance no product isomers can exist, and so the process when combined with subsequent stages provides a further useful method for obtaining important pesticidal phenylpyrazole compounds.

As indicated a particular advantage of the invention is that it allows the efficient preparation of compounds of formula (I) wherein one or both of R^2 and R^3 represent a hydrogen atom. According to a preferred feature of the invention the process (A), or the combined processes (A) and (B), is followed by the reaction of the compound of formula (I) wherein one or both of R^2 and R^3 represent a hydrogen atom, with a chlorinating agent to replace the or each hydrogen atom represented by R^2 and R^3 and give the corresponding compound of formula (I) wherein R^2 and R^3 each represent a chlorine atom. The chlorination may be performed using chlorine gas or sulphuryl chloride in an inert solvent such as a halogenated hydrocarbon for example dichloromethane, according to known procedures.

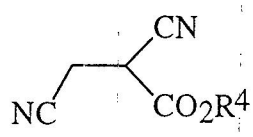
According to a further feature of the invention processes (A) and (B) can be combined to prepare a compound of formula (I) from a compound of formula (III).

According to a further feature of the invention the process (A), or the combined processes (A) and (B), can be combined with further process steps (C) in which the compound of formula (I) is diazotised to give a compound of formula (IV):



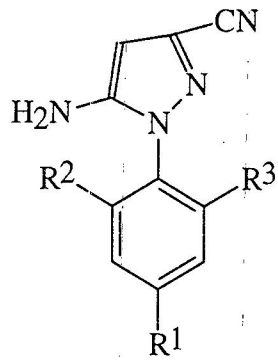
(IV)

wherein R^1, R^2 and R^3 are as hereinbefore defined and X is an anion generally hydrogen sulphate or chloride, which is reacted with a compound of formula (V):



(V)

wherein R^4 is C_{1-6} alkyl, and optionally reacted with a base to prepare a compound of formula (VI):

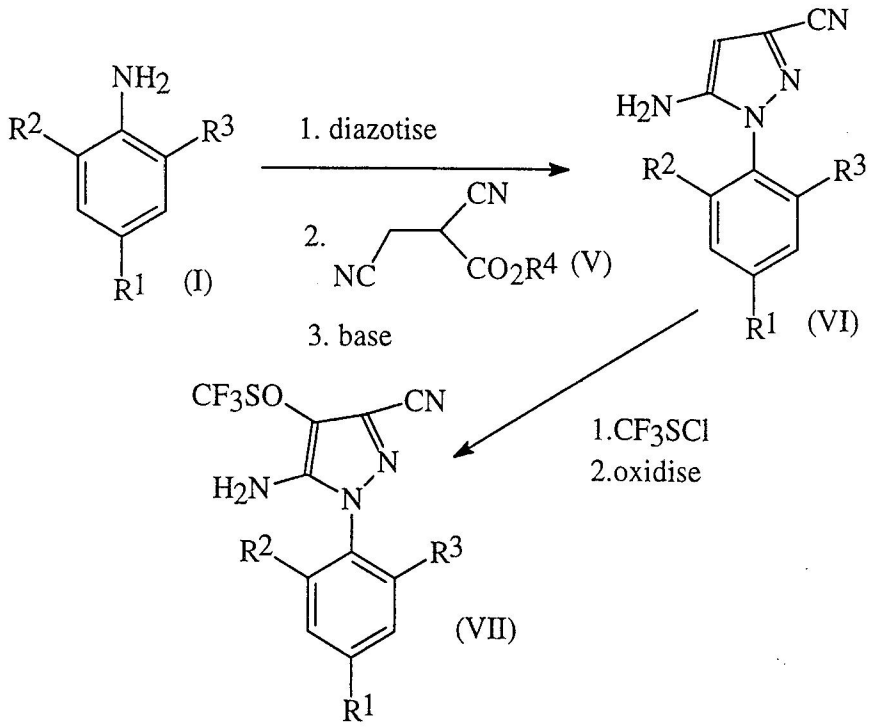


(VI)

wherein R^1, R^2 and R^3 are as hereinbefore defined.

The above processes for the preparation of compounds of formula (VI) according to the invention, in combination with the above reaction steps for conversion of compounds of formula (III) into compounds of formula (II) and (I) provide an advantageous new synthetic route.

The compounds of formula (I) obtained by the process (A) of the invention are particularly useful in the preparation of pesticidally active 5-amino-1-aryl-3-cyanopyrazole derivatives of formula (VII) obtained from intermediate compounds of formula (VI) according to the following reaction scheme:



wherein R^1, R^2, R^3 and R^4 are as hereinbefore defined.

The following non-limiting examples illustrate the invention. Each product was shown to be identical to a known reference sample of the compound.

Example 1

Preparation of 4-trifluoromethylaniline

Raney nickel (2g) was added to a solution of 4-trifluoromethylphenylhydrazine (1g) in methanol (5ml) and heated at reflux for 1 hour. The cooled mixture was filtered and evaporated to give the title compound in 100% yield.

Example 2

Preparation of 2-chloro-4-trifluoromethylaniline

The procedure of Example 1 was repeated but using 2-chloro-4-trifluoromethylphenylhydrazine, to give the title compound in 100% yield.

Example 3

Preparation 4-trifluoromethylaniline

The procedure of Example 1 was repeated but using a catalytic amount of Raney nickel in methanol (8-10ml per mmole of 4-trifluoromethylphenylhydrazine) under an atmosphere of hydrogen (5bars) with stirring at 20°C for 2 hours. The mixture was filtered and evaporated to give the pure title compound in 75% yield (unoptimised).

By proceeding in a similar manner there were also prepared with similar results:

2-chloro-4-trifluoromethylaniline; and

2,6-dichloro-4-trifluoromethylaniline.

Example 4

Preparation of 4-trifluoromethylphenylhydrazine

A mixture of 4-chlorobenzotrifluoride (1.08g), hydrazine hydrate (1.8g, 6 molar equivalents) and pyridine (5ml) was heated in an autoclave (purged with argon) for 6 hours at 180°C. The mixture was cooled, the excess hydrazine decanted and the organic phase evaporated in vacuo. The residue was crystallised from petroleum ether to give the title compound in 20% yield. It was shown that 20% of the starting material had been consumed, thus indicating that the reaction had occurred with high selectivity.

Example 5

Preparation of 4-trifluoromethylphenylhydrazine using potassium fluoride as catalyst

The procedure of Example 4 was repeated but with the addition of potassium fluoride (0.8 molar equivalent) to give the title compound in 30% yield. It was shown that 30% of the starting material had been consumed, thus indicating that the reaction had occurred with high selectivity.

The above reaction was repeated but using N,N,N',N'-tetramethylurea as solvent to give the title compound in 40% yield. It was shown that 40% of the starting material had been consumed, thus indicating that the reaction had occurred with high selectivity.

Example 6

Preparation of 4-trifluoromethylphenylhydrazine using potassium fluoride and copper (I) chloride as catalyst

The procedure of Example 4 was repeated but with the addition of potassium fluoride (0.1 molar equivalent) and copper (I) chloride (0.1 molar equivalent) to give the title compound in 14% yield. It was shown that 14% of the starting material had been consumed, thus indicating that the reaction had occurred with high selectivity.

Example 7

Preparation of 2-chloro-4-trifluoromethylphenylhydrazine

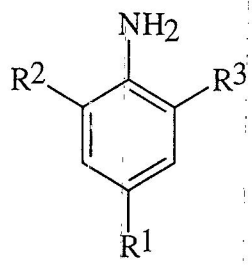
The procedure of Example 4 was repeated but using 3,4-dichlorobenzotrifluoride. After work up there was isolated a 95% yield of the title compound. It was shown that 100% of the starting material had been consumed, thus indicating that the reaction had occurred with both high selectivity and high yield.

The above reaction was repeated but using various other solvents. The following yields of title compound were obtained:

SOLVENT	% YIELD
tetrahydrofuran	90
1,4-dioxan	93
N,N,N',N'-tetramethylurea	72

CLAIMS

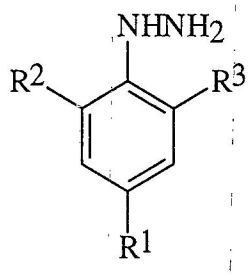
1. A process for the preparation of a compound of formula (I):



(I)

wherein R^1 represents haloalkyl, haloalkoxy or $-SF_5$; and

R^2 and R^3 each independently represent a hydrogen or chlorine atom; or an acid addition salt thereof; which process comprises the hydrogenolysis of a compound of formula (II):

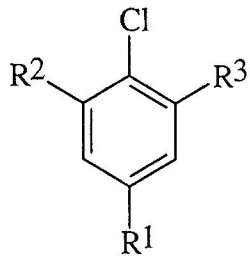


(II)

wherein R^1, R^2 and R^3 are as hereinbefore defined, or an acid addition salt thereof, with a metal or metal compound under reducing conditions.

2. A process according to claim 1 in which the hydrogenolysis is performed using Raney nickel.

3. A process for the preparation of a compound of formula (II) wherein R^1, R^2 and R^3 are as defined in claim 1, which comprises the reaction of a compound of formula (III):



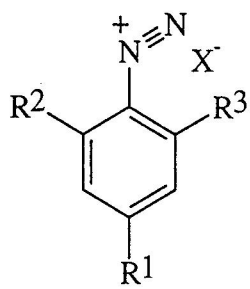
(III)

wherein R^1, R^2 and R^3 are as hereinbefore defined, with hydrazine or an acid addition salt or source thereof.

4. A process according to claim 3 in which hydrazine hydrate is used.

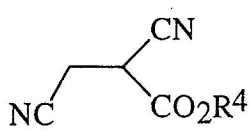
5. A process according to claim 1 or 2 in which the compound of formula (II) is prepared by a process according to claim 3 or 4.

6. A process according to claim 1, 2 or 5 in which the compound of formula (I) is diazotised to give a compound of formula (IV):



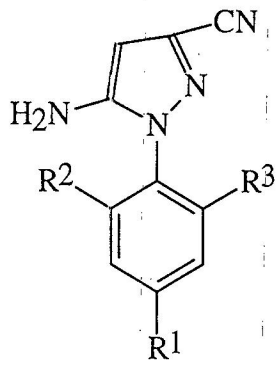
(IV)

wherein R^1, R^2 and R^3 are as defined in claim 1 and X is an anion, which is reacted with a compound of formula (V):



(V)

wherein R^4 is C_{1-6} alkyl, and optionally reacted with a base to prepare a compound of formula (VI):



(VI)

wherein R^1, R^2 and R^3 are as defined in claim 1.

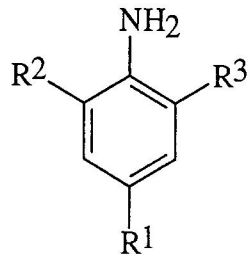
7. A process according to any one of claims 1, 2, 5 and 6, followed by the reaction of the compound of formula (I) wherein one or both of R^2 and R^3 represent a hydrogen atom, with a chlorinating agent to replace the or each hydrogen atom represented by R^2 and R^3 and give the corresponding compound of formula (I) wherein R^2 and R^3 each represent a chlorine atom.

8. A process according to any one of the preceding claims wherein R^1 represents trifluoromethyl, trifluoromethoxy or $-SF_5$.

9. A process according to any one of the preceding claims wherein R^1 represents trifluoromethyl.

ABSTRACT

The invention relates to processes for the preparation of compounds of formula (I):



(I)

wherein R^1, R^2 and R^3 are defined in the description.

16

Procedimientos para preparar compuestos intermedios de plaguicidas

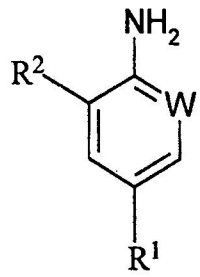
Esta invención se refiere a nuevos procedimientos para preparar compuestos intermedios (particularmente ciertos compuestos de arilamina y derivados de arilhidrazina) útiles en la preparación de plaguicidas.

Las Patentes Europeas con los números de publicación 0295117 y 0234119 describen la preparación de compuestos de fenilpirazol plaguicidamente activos y de compuestos intermedios 5-amino-1-aril-3-cianopirazólicos útiles en su síntesis.

Se conocen diversos métodos para preparar estos compuestos. La presente invención pretende proporcionar métodos mejorados o más económicos para la preparación de plaguicidas y los compuestos intermedios útiles en su preparación. 4-Trifluorometilanilina, 2-cloro-4-trifluorometilanilina y 2,6-dicloro-4-trifluorometilanilina son compuestos valiosos utilizados para la síntesis de compuestos de fenilpirazol plaguicidamente activos. Se conocen diversos métodos para preparar estos compuestos. Sin embargo, estos procedimientos son caros y los compuestos son difíciles de preparar, requiriendo procedimientos de síntesis de múltiples etapas. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. con el número de publicación 4096185 describe la preparación de 4-trifluorometilanilina por reacción de 1-cloro-4-trifluorometilbenceno con amoníaco a 200°C en presencia de fluoruro de potasio y cloruro cuproso en un reactor Hastelloy. Persiste la necesidad de desarrollar nuevos métodos para obtener estos compuestos.

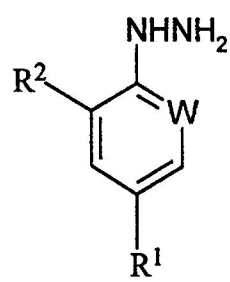
La solicitante de la presente invención ha descubierto sorprendentemente nuevos procedimientos para la preparación de ciertas arilaminas y arilhidrazinas sustituidas, proporcionando así un nuevo método para preparar importantes compuestos 5-amino-1-aril-3-cianopirazólicos que son compuestos intermedios valiosos para la preparación de plaguicidas.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento (A) para la preparación de un compuesto de fórmula (I):



(I)

en la que R^1 es haloalquilo (preferiblemente trifluorometilo), haloalcoxi (preferiblemente trifluorometoxi) o $-SF_5$;
W es N o CR^3; y
R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno o cloro; o una de sus sales de adición de ácido; cuyo procedimiento comprende la hidrogenólisis de un compuesto de fórmula (II):



(II)

o una de sus sales de adición de ácido, con un metal o compuesto metálico (por ejemplo una sal metálica) en condiciones reductoras.

Ciertos compuestos de fórmula (I) y (II) son nuevos y como tales forman un aspecto de la presente invención.

Salvo indicación específica en contrario, en la presente invención los términos "haloalquilo" y "haloalcoxi" son respectivamente alquilo o alcoxi de cadena lineal o ramificada que tienen de uno a tres átomos de carbono sustituidos con uno o más átomos de halógeno seleccionados entre flúor, cloro y bromo.

Las sales de adición de ácido mencionadas en la invención son preferiblemente las sales formadas a partir de ácidos fuertes tales como ácidos minerales, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

La hidrogenólisis se puede llevar a cabo utilizando un metal o una sal metálica seleccionados entre níquel Raney (una aleación de níquel-aluminio) opcionalmente en presencia de hierro, manganeso, cobalto, cobre, zinc o cromo; cloruro estannoso; zinc en presencia de ácido acético; y una sal de molibdeno (III). La reacción también se puede llevar a cabo utilizando níquel Raney, platino o paladio (que puede estar soportado sobre carbón vegetal o sobre otro material inerte) en presencia de gas hidrógeno. Cuando la reacción se efectúa con gas hidrógeno, generalmente se utiliza una presión de 2 a 20 bares (preferiblemente 5 a 10 bares). La hidrogenólisis se efectúa preferiblemente utilizando níquel Raney.

Generalmente la reacción se lleva a cabo en un disolvente que puede seleccionarse entre alcoholes tales como metanol o etanol; éteres; e hidrocarburos aromáticos (el metanol y el etanol son los disolventes preferidos).

Generalmente la temperatura de reacción es de 20°C a 150°C, preferiblemente de 20°C a 90°C, más preferiblemente de 50°C a 80°C. La cantidad de catalizador empleada es, generalmente, de 0,01 a 3 equivalentes molares (preferiblemente de 0,05 a 2 equivalentes molares), aunque cuando la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de hidrógeno, una cantidad más pequeña por lo general da resultados satisfactorios.

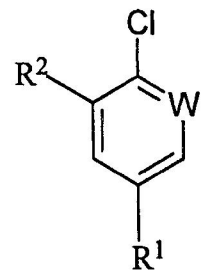
En las fórmulas (I) y (II) y en las fórmulas dibujadas aquí en lo sucesivo, R^1 representa preferiblemente trifluorometilo, trifluorometoxi o $-SF_5$, más preferiblemente trifluorometilo.

Compuestos particularmente preferidos de fórmula (I) son 2,6-dicloro-4-trifluorometilanilina; 2-cloro-4-trifluorometilanilina; y 4-trifluorometilanilina.

El procedimiento (A) pretende que se puedan obtener compuestos de arilamina de fórmula (I) con alto rendimiento a partir de materiales de partida fácilmente asequibles. Además, la reacción puede ser muy simple y económica de realizar, y el aislamiento del producto puede ser directo. Otra ventaja de este método es que los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar a temperaturas y presiones moderadas, mientras que los métodos de la técnica anterior requieren altas temperaturas.

Si es necesario, los compuestos de fórmula (I) se pueden purificar por cristalización, por ejemplo en éter de petróleo, para eliminar productos isómeros no deseados que pueden estar presentes en pequeñas cantidades. Alternativamente, una cristalización en una etapa posterior del esquema sintético puede ser eficaz.

Los compuestos de fórmula (II) pueden obtenerse por un procedimiento (B) en el que un compuesto de fórmula (III):



(III)

se hace reaccionar con hidrazina o una sal de adición de ácido o fuente de la misma.

Los compuestos de fórmula (III) son conocidos o se pueden preparar por métodos conocidos.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, el procedimiento (A) se puede combinar con un procedimiento (B) para preparar un compuesto de fórmula (I) a partir de un compuesto de fórmula (III).

En el procedimiento (B) se utiliza preferiblemente hidrato de hidrazina.

Cuando se emplea una sal de adición de ácido de hidrazina, opcionalmente está presente una base tal como una trialquilamina (por ejemplo trietilamina).

Compuestos particularmente preferidos de fórmula (III) son 2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilhidrazina; 2-cloro-4-trifluorometilfenilhidrazina; y 4-trifluorometilfenil-hidrazina.

El procedimiento (B) se puede llevar a cabo en un disolvente elegido entre éteres cíclicos o alifáticos tales como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano o 1,2-dimetoxi-etano; N-metilpirrolidona; dimetil-sulfóxido; N,N-dimetilformamida; sulfolano; N,N,N',N'-tetrametilurea; hidrocarburos aromáticos que pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo o átomos de cloro, tales como clorobenceno o xileno; alcoholes tales como isopropanol; y piridina. Los disolventes preferidos incluyen piridina, tetrahidrofurano, N,N,N',N'-tetrametilurea y 1,4-dioxano (la piridina y el tetrahidrofurano son especialmente preferidos). La cantidad de disolvente utilizada es generalmente de 1 a 10 ml (preferiblemente de 4 a 8 ml) por gramo de compuesto de fórmula (III).

El procedimiento (B) se realiza generalmente en un autoclave u otro

recipiente cerrado herméticamente. Generalmente se utiliza una presión de 1-8 bares (preferiblemente 2-6 bares).

La temperatura de reacción para el procedimiento (B) es, por lo general, de 50°C a 250°C, preferiblemente de 120°C a 180°C. Una temperatura de reacción muy preferida es de 120°C a 150°C, cuando la corrosión del recipiente y la descomposición térmica del producto es mínima.

En general, la reacción se efectúa utilizando 1 a 20 equivalentes molares (preferiblemente 4 a 8 equivalentes molares) de la fuente de hidrazina.

Opcionalmente se puede utilizar un catalizador en el procedimiento (B), y cuando está presente se elige generalmente entre fluoruros de metal alcalino y alcalino-térreo tales como fluoruro de potasio. La cantidad de catalizador empleada es generalmente de 0,05 a 2 equivalentes molares (preferiblemente de 0,5 a 1 equivalente molar). La reacción también se puede efectuar en presencia de cobre o de una sal de cobre, preferiblemente cloruro de cobre (I).

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, el procedimiento (A), o los procedimientos (A) y (B) combinados, proporcionan un compuesto de fórmula (I), que se purifica por precipitación de la sal formada por tratamiento con un ácido fuerte en presencia de un disolvente orgánico.

Los procedimientos (A) y (B) combinados de la invención son particularmente valioso cuando se utiliza para la preparación y reacción de la 2-cloro-4-trifluorometil-fenilhidrazina intermedia importante, ya que la etapa de procedimiento (B) transcurre con alto rendimiento y proporciona junto con los demás procedimientos de la presente invención un método eficiente para obtener compuestos fenilpirazólicos plaguicidas importantes. Sin embargo, la preparación de 2-cloro-4-trifluorometilfenil-hidrazina suele conducir a una pequeña cantidad de la 2-cloro-5-trifluorometilfenil-hidrazina no deseada como contaminante además del isómero deseado. Se ha encontrado que esta mezcla se puede utilizar directamente en el siguiente procedimiento (A) con purificación subsiguiente. La purificación de 2-cloro-4-trifluorometil-anilina se puede producir por precipitación de la sal formada con un ácido fuerte, preferiblemente la sal de hidrocloruro, en presencia de un disolvente orgánico. Las sales de hidrocloruro se pueden obtener utilizando gas cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico acuoso. Generalmente el disolvente es un alcohol, preferiblemente etanol, o un compuesto aromático halogenado, preferiblemente clorobenceno, o una mezcla de ellos. Este procedimiento da como resultado la eliminación muy eficiente del

isómero no deseado 2-cloro-5-trifluorometilanilina, con precipitación del isómero deseado como sal de hidrocloruro de 2-cloro-4-trifluorometilanilina, con alto rendimiento y alta pureza.

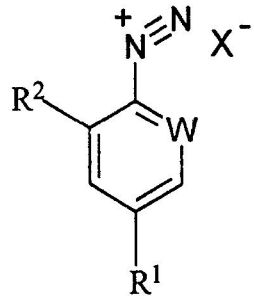
Así, de acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el procedimiento (A), o los procedimientos (A) y (B) combinados, en los que R^1 es trifluorometilo, **W** es CR^3, R^2 es cloro y R^3 es hidrógeno, para dar un compuesto de fórmula (I), que se purifica por precipitación de la sal formada por tratamiento con un ácido fuerte en presencia de un disolvente orgánico.

Además, cuando se utiliza el procedimiento (B) para la preparación de 4-trifluorometilfenilhidrazina, en el que el agente reaccionante (1-cloro-4-trifluorometil-benceno) es particularmente no reactivo, la reacción transcurre con excelente regioselectividad. Además, se ha encontrado que el uso de catalizadores incrementa la velocidad de la reacción. En este caso, no pueden existir isómeros del producto, así que el procedimiento cuando se combina con etapas subsiguientes proporciona un método útil adicional para obtener importantes compuestos fenilpirazólicos plaguicidas.

Como se indica, una ventaja particular de la invención es que permite la preparación eficiente de compuestos de fórmula (I) en la que uno o ambos de R^2 y R^3 representan un átomo de hidrógeno.

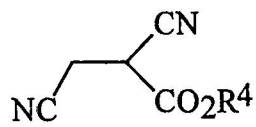
De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el procedimiento (A), o los procedimientos (A) y (B) combinados, va seguido por un procedimiento (C), procedimiento que comprende la reacción del compuesto de fórmula (I) en el que **W** es N o CR^3 y uno o ambos de R^2 y R^3 representan un átomo de hidrógeno, con un agente clorante para reemplazar el o cada uno de los átomos de hidrógeno representados por R^2 y R^3 y dar el correspondiente compuesto de fórmula (I) en el que R^2 y R^3 representan cada uno un átomo de cloro. La cloración se puede realizar utilizando gas cloro o cloruro de sulfurilo en un disolvente inerte tal como un hidrocarburo halogenado, por ejemplo diclorometano, de acuerdo con procedimientos conocidos.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, el procedimiento (A), o los procedimientos combinados (A) y (B), (A) y (C), o (A), (B) y (C), se pueden combinar con etapas de procedimiento adicionales (D) en la que el compuesto de fórmula (I) se diazota para dar un compuesto de fórmula (IV):



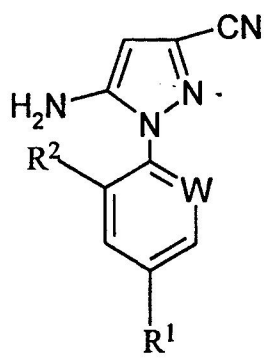
(IV)

donde **X** es un anión, generalmente hidrógeno-sulfato o cloruro, que se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (V):



(V)

donde R^4 es alquilo C_{1-6}, y opcionalmente se hace reaccionar con una base para preparar un compuesto de fórmula (VI):



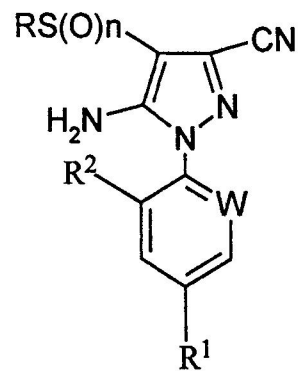
(VI)

en la que R^1, R^2 y **W** son como se han definido aquí anteriormente.

Los procedimientos anteriores para la preparación de los compuestos de fórmula (VI) de acuerdo con la invención, en combinación con las etapas de reacción anteriores para la conversión de compuestos de fórmulas (III) en compuestos de

fórmulas (II) y (I), proporcionan una nueva ruta de síntesis ventajosa.

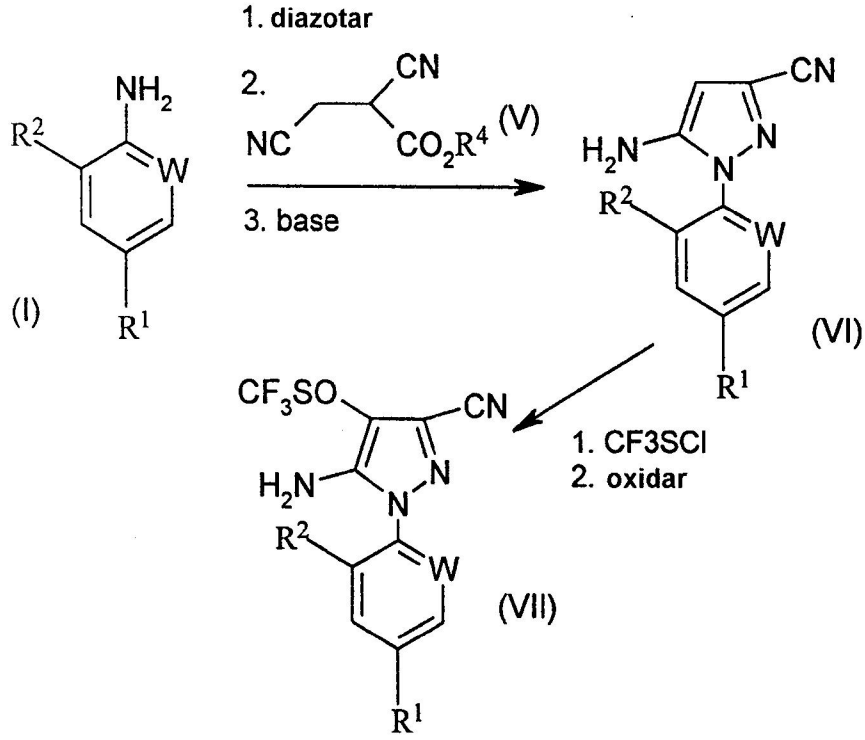
De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, los procedimientos combinados (A) y (D); (A), (C) y (D); (A), (B) y (D); o (A), (B), (C) y (D), pueden combinarse con etapas de procedimiento adicionales (E) para preparar un compuesto de fórmula (VII):



(VII)

en la que **R** es alquilo o haloalquilo y **n** es 0, 1 ó 2. Compuestos especialmente preferidos de fórmula (VII) son 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-trifluorometilsulfinilpirazol (fipronil) y 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-etilsulfinilpirazol (etiprol). Las etapas de procedimiento (E) son conocidas, estando descritas por ejemplo en las Patentes Europeas con los números de publicación 0295117 y 0374061, y en la Patente de los EE.UU. con el número de publicación 5814652.

Los compuestos de fórmula (I) obtenidos por el procedimiento (A) de la invención son particularmente útiles en la preparación de derivados de 5-amino-1-aril-3-cianopirazol plaguicidamente activos de fórmula (VII), obtenidos a partir de compuestos intermedios de fórmula (VI), por ejemplo, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



en el que R^1, R^2, R^3 y R^4 son como se han definido aquí anteriormente.

Los siguientes Ejemplos no limitantes ilustran la invención. Cada producto, según se observó, era idéntico a una muestra de referencia conocida del compuesto.

Ejemplo 1

Preparación de 4-trifluorometilanilina

Se añadió níquel Raney (2 g) a una solución de 4-trifluorometilfenilhidrazina (1 g) en metanol (5 ml) y se calentó a reflujo durante 1 hora. La mezcla enfriada se filtró y evaporó para dar el compuesto del título con 100% de rendimiento.

Ejemplo 2

Preparación de 2-cloro-4-trifluorometilanilina

Se repitió el procedimiento el Ejemplo 1 pero utilizando 2-cloro-4-trifluoro-metilfenilhidrazina, para dar el compuesto del título con 100% de rendimiento.

Ejemplo 3

Preparación de 4-trifluorometilanilina

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 pero utilizando una cantidad

catalítica de níquel Raney en metanol (8-10 ml por mmol de 4-trifluorometilfenilhidrazina) en una atmósfera de hidrógeno (5 bares) con agitación a 20°C durante 2 horas. La mezcla se filtró y evaporó para dar el compuesto del título puro con 75% de rendimiento (no optimizado).

Procediendo de manera similar, también se prepararon con resultados similares:

2-cloro-4-trifluorometilanilina; y

2,6-dicloro-4-trifluorometilanilina.

Ejemplo 4

Preparación de 4-trifluorometilfenilhidrazina

Una mezcla de 1-cloro-4-trifluorometilbenceno (1,08 g), hidrato de hidrazina (1,8 g, 6 equivalentes molares) y piridina (5 ml) se calentó en un autoclave (purgado con argón) durante 6 horas a 180°C. La mezcla se enfrió, el exceso de hidrazina se decantó y la fase orgánica se evaporó a vacío. El residuo se cristalizó en éter de petróleo para dar el compuesto del título con 20% de rendimiento. Se observó que se había consumido 20% del material de partida, lo que indicaba que la reacción había transcurrido con alta selectividad.

Ejemplo 5

Preparación de 4-trifluorometilfenilhidrazina utilizando fluoruro de potasio como catalizador

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 pero con la adición de fluoruro de potasio (0,8 equivalentes molares) para dar el compuesto del título con 30% de rendimiento. Se observó que se había consumido 30% del material de partida, lo que indicaba que la reacción había transcurrido con alta selectividad.

Se repitió la reacción anterior pero utilizando N,N,N',N'-tetrametilurea como disolvente para dar el compuesto del título con 40% de rendimiento. Se observó que se había consumido 40% del material de partida, lo que indicaba que la reacción había transcurrido con alta selectividad.

Ejemplo 6

Preparación de 4-trifluorometilfenilhidrazina utilizando fluoruro de potasio y cloruro de cobre (I) como catalizador

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 pero con la adición de fluoruro de potasio (0,1 equivalentes molares) y cloruro de cobre (I) (0,1 equivalentes molares) para dar el compuesto del título con 14% de rendimiento. Se observó que se había consumido 14% del material de partida, lo que indicaba que la reacción había transcurrido con alta selectividad.

Ejemplo 7

Preparación de 2-cloro-4-trifluorometilfenilhidrazina

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 pero utilizando 3,4-dicloro-1--trifluorurometilbenceno. Después del tratamiento, se aisló un 95% de rendimiento del compuesto del título. Se observó que se había consumido 100% del material de partida, lo que indicaba que la reacción había transcurrido con alta selectividad y con alto rendimiento.

Se repitió la reacción anterior pero utilizando otros diversos disolventes. Se obtuvieron los siguientes rendimientos del compuesto del título:

DISOLVENTE	**% DE RENDIMIENTO**
tetrahidrofurano	90
1,4-dioxano	93
N,N,N',N'-tetrametilurea	72

Ejemplo 8

Preparación en dos etapas y purificación de 2-cloro-4-trifluorometilanilina a partir de 3,4-dicloro-1-trifluorometilbenceno

(a) Una mezcla de 3,4-dicloro-1-trifluorometilbenceno (48 g), hidrato de hidrazina (65 g) y piridina (240 g) se agitó y calentó a 150°C durante 6 horas en un autoclave a una presión de 4 bares. La mezcla enfriada se extinguió con solución de hidróxido de sodio y la capa orgánica se evaporó a vacío. El residuo se disolvió en éter dietílico, se lavó (con agua) y el éter se evaporó para dar 2-cloro-trifluorometilfe-

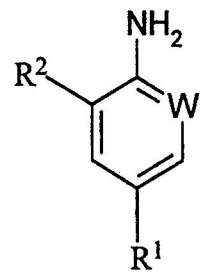
nilhidrazina y 2-cloro-5-trifluorometilfenilhidrazina como una mezcla 95/5 (36 g).

(b) Se añadió níquel Raney (0,7 g) a una solución de la mezcla de isómeros anterior (35,85 g) en etanol en un reactor de hidrogenación a 50°C bajo hidrógeno a 5 bares durante 5 horas. La mezcla se enfrió, filtró y evaporó para dar una mezcla 95/5 de 2-cloro-4-trifluorometilanilina y 2-cloro-5-trifluorometilanilina (33,1 g). Se añadió gas cloruro de hidrógeno a lo largo de 0,5 horas a una solución de la mezcla anterior en etanol y clorobenceno, se enfrió a 0°C y se filtró para dar hidrocloruro de 2-cloro-4-trifluorometilanilina (33,5 g), con un pureza de más del 99%. El rendimiento global de 3,4-dicloro-1-trifluorometilbenceno fue 85%.

28

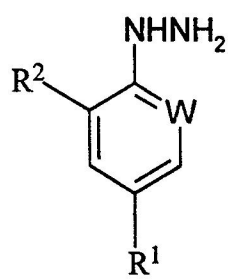
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I):



(I)

en la que R^1 es haloalquilo, haloalcoxi o $-SF_5$;
W es N o CR^3; y
R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno o cloro; o una de sus sales de adición de ácido; cuyo procedimiento comprende la hidrogenólisis de un compuesto de fórmula (II):

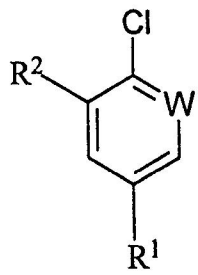


(II)

o una de sus sales de adición de ácido, con un metal o compuesto metálico en condiciones reductoras.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la hidrogenólisis se efectúa utilizando níquel Raney.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto de fórmula (II) se prepara por reacción de un compuesto de fórmula (III):



(III)

en la que R^1, R^2 y **W** son como se han definido aquí anteriormente, con hidrazina o una sal de adición de ácido o una fuente de la misma.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que se utiliza hidrato de hidrazina.

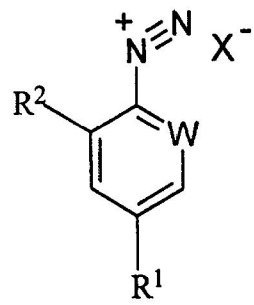
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de fórmula (I) se purifica además por precipitación de la sal formada por tratamiento con un ácido fuerte en presencia de un disolvente orgánico.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que la sal es la sal de hidrocloruro y el disolvente es un alcohol o un compuesto aromático halogenado.

7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R^1 es trifluorometilo, **W** es CR^3, R^2 es cloro y R^3 es hidrógeno.

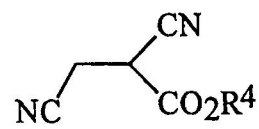
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, seguido por la reacción del compuesto de fórmula (I) en la que uno o ambos de R^2 y R^3 representan un átomo de hidrógeno, con un agente clorante para reemplazar el átomo o cada uno de los átomos de hidrógeno representados por R^2 y R^3 y dar el compuesto correspondiente de fórmula (I) en la que R^2 y R^3 son cloro cada uno de ellos.

9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que compuesto de fórmula (I) se diazota para dar un compuesto de fórmula (IV):



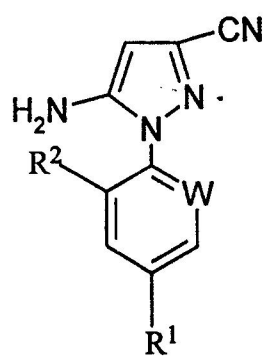
(IV)

en la que R^1, R^2 y R^3 son como se han definido en la reivindicación 1 y **X** es un anión, que se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (V):



(V)

en la que R^4 es alquilo C_{1-6}, y opcionalmente se hace reaccionar con una base para preparar un compuesto de fórmulas (VI):



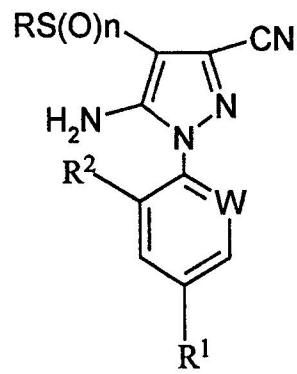
(VI)

en la que R^1, R^2 y R^3 son como se han definido en la reivindicación 1.

10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, 8 ó 9, en el que R^1 es trifluorometilo, trifluorometoxi o $-SF_5$.

11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que R^1 es trifluorometilo.

12. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto de fórmula (VI) se convierte en un compuesto de fórmula (VII):



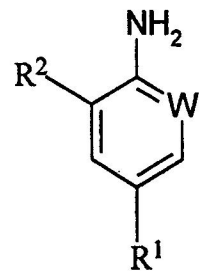
(VII)

en la que **R** es alquilo o haloalquilo y **n** es 0, 1 ó 2, de manera conocida.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que el compuesto de fórmula (VI) es 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-trifluorometilsulfinilpirazol (fipronil) o 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-etilsulfinilpirazol (etiprol).

RESUMEN

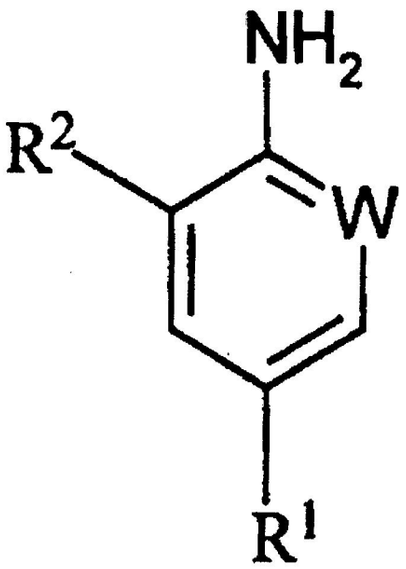
La invención se refiere a procedimientos para la preparación de compuestos de fórmula (I):



(I)

en la que R^1, R^2 y W están definidos en la memoria descriptiva.

Retirado
de la para
publicación
2002-05-06
202043



(I)

35

EXTRACTO PARA PUBLICACION

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

(21) No. SOLICITUD:

(22) FECHA DE PRESENTACION:

(30) PRIORIDAD:

(31) No. DE SOLICITUD: 99 07458-5

(32) FECHA DE PRESENTACION: 31-03-99

(33) PAIS: GB

(51) INT. CL.

(71) SOLICITANTE: AVENTIS CROPSCIENCE S.A.

(72) INVENTOR/ES: JEAN ERICK,ANCEL, GILLES PERRIN-JANET, MANUEL VANGELISTI, PIERRE VERSPROUMY.

(74) APODERADO: CARLOS R. OLARTE

(54) TITULO : PROCEDIMIENTOS PARA PREPARAR COMPUESTOS INTERMEDIOS DE PLAGUICIDAS.

(57) RESUMEN :

Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I):

En la que R^1 es haloalquilo, haloalcoxi o $-SF_5$;
W es N o CR^3; y
R^2 y R^3 son cada uno independientemente hidrógeno o cloro; o una de sus sales de adición de ácido; cuyo procedimiento comprende la hidrogenólisis de un compuesto de fórmula (II):

o una de sus sales de adición de ácido, con un metal o compuesto metálico en condiciones reductoras.

36

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA AD Folios: 37

38

PATENTE DE INVENCIÓN [X] **MODELO DE UTILIDAD** [ ]

- Nombre e identificación del Solicitante 1 [ ]
- Nombre e identificación del Inventor 1 [ ]
- Título o nombre de la Invención 1 [ ]
- Descripción 16 [ ]
- Reivindicaciones 28 [ ]
- Resumen 32 [ ]
- Comprobante de Pago 3-4 [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ]

- Nombre e identificación del peticionario [ ]
- Nombre e identificación del inventor o diseñador [ ]
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse [ ]
- Representación gráfica [ ]
- Comprobante de pago [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

_____.
Firma Responsable

Fecha:_____.

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

39
32

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

430
2000-04-30

EXPEDIENTE 00-022600

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención:**

SI [ ] **NO [x]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).

SI [ ] **NO [x]** **NO APLICABLE [ ]** Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).

SI [x] **NO [ ]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó, en forma correcta, el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de enero del 2000).

SI [x] **NO [ ]** **EXTEMPORANEAMENTE [ ]** Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris.

SI [x] **NO [ ]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.

I [ ] **NO [x]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).

SI [ ] **NO [x]** **CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS**

OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS: De acuerdo con lo previsto en el artículo 4 D 3 del Convenio de París, "los países de la Unión podrán exigir de quien haga una declaración de prioridad la presentación de una copia de la solicitud (descripción, dibujos, etc.) depositada anteriormente. Se podrá exigir que vaya acompañada de un certificado de la fecha del deposito expedido por dicha Administración **y de una traducción**". Concordante con lo anterior el artículo 13 numeral d) de la Decisión 344 exige la **presentación de una o más reivindicaciones** dentro del contenido de la solicitud presentada ante la oficina nacional competente. De lo que se concluye que una cosa es la traducción del capitulo reivindicatorio de la copia de la solicitud de la cual reivindica prioridad y otra diferente son las reivindicaciones contenidas en la solicitud nacional, las cuales es necesario confrontar y en todo caso deben coincidir. En conclusión, deberá presentarse la traducción del capitulo reivindicatorio de la copia certificada certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, **en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses**, contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la perdida del derecho de prioridad.

Carrera 13 N° 27-00 Pisos 5° y 10°
Conmutador 334 1221-2-3-4
Fax 281 3125
Santafé de Bogotá, D.C. - Colombia

CONTINUACION DEL PRIMER EXAMEN DE FORMA JURIDICO.
EXPEDIENTE 00-022600

OTRAS OBSERVACIONES: Debe aclararse el motivo por el cual la sociedad solicitante que aparece en la copia de la solicitud de patente de invención Britanica 9907458.5, certificada su conformidad por la Administración que la recibió, es diferente a la sociedad que presenta la solicitud nacional.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

SI [ ] **NO [x]** Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,

SI [ ] **NO [x]** Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C.,30 de marzo de 2000.

EXAMINADOR JURIDICO: Código 202002

HACIA ABAJO LA HOJA ESTA EN BLANCO.

39

Folio 41

DIVISIÓN NUEVAS CREACIONES

Primer **EXAMEN DE FORMA**

430
Sin Fecha

RADICACIÓN Nº 0-22600

CONCEPTO TÉCNICO Nº 563 **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL DE PATENTES** AOIN 33/06, 33/26

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención:**

SI ☒ NO ☐	Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a).
SI ☒ NO ☐	Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a).
SI ☒ NO ☐	Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e).
SI ☐ NO ☒	Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b).
SI ☐ NO ☐	Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c).
SI ☒ NO ☐	Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94).
SI ☒ NO ☐	Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980).
SI ☐ NO ☒	Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d).
SI ☒ NO ☐	Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94.
SI ☒ NO ☐	Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94.
SI ☒ NO ☐	Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
SI ☒ NO ☐	Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
SI ☐ NO ☒	**CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☐ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C.,

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202001

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

42
40

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
1er examen de forma

CONCEPTO TÉCNICO No. **563**
EXPEDIENTE No. **0-22600**
IPC: **A01N33/06, 33/26**

El título debe estar acorde con las reivindicaciones y la descripción por lo tanto se debe complementar indicando que se trata de un procedimiento para preparar compuestos intermedios de plaguicidas del tipo arilamina.

La reivindicación 8 no define el procedimiento para la preparación del compuesto de fórmula I sino que hace referencia a una reacción posterior con el compuesto de fórmula I, la cual es totalmente diferente a la reacción del verdadero procedimiento objeto de la solicitud, por lo tanto la materia que se define no hace parte del objeto de la solicitud, pueda que se esté convirtiendo desde una de las posibilidades del compuesto de fórmula I a otra pero esta no es corresponde al objeto de la presente solicitud.

La reivindicación 9 se encabeza por un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, sin embargo se define como una reacción de diazotación que es posterior a la preparación del compuesto de fórmula I, por lo tanto si el objeto es **la preparación del compuesto de fórmula I** entonces la preparación del compuesto de fórmula IV, el cual es diferente a cualquiera de las posibilidades del compuesto de fórmula I, está por fuera del objeto de la presente solicitud.

La reivindicación 12 y la 13 se encuentran por fuera del objeto de la solicitud puesto que se reivindica la preparación de un compuesto de fórmula VII lo cual no es el objeto de la solicitud, este procedimiento corresponden a reaaciones distintas a la reacción que conforma el proceso de la solicitud.

De acuerdo con las observaciones realizar las correcciones necesarias presentando NUEVO CAPÍTULO REIVINDICATORIO COMPLETO, de tal forma que sea claro y preciso.

Anexar nuevas tarjetas de archivo temático y de propietario y el extracto para publicación.

202001
Examinador Técnico de Patentes

Santa Fe de Bogotá, D.C. 7 de abril de 2000

Carrera 13 N° 27-00 Pisos 5° y 10°
Conmutador 334 1221-2-3-4
Fax 281 3125
Santafé de Bogotá, D.C. - Colombia

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

43

41

EXPEDIENTE 00-022600

AUTO 0905

430
2000-04-13

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO SEGUNDO: Notificar por estado el presente auto, advirtiendo que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE
Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los 11 ABR 2000

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., notificado por anotación en estado de esta misma fecha. 13 ABR 2000

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI____ NO____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA

Carrera 13 N° 27-00 Pisos 5° y 10°
Conmutador 334 1221-2-3-4
Fax 281 3125
Santafé de Bogotá, D.C. - Colombia