Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

3

24

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00022600 00000002 Folios: 47
Fecha (AMD): 2000-07-14 17:37:11
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 900170089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 35,481
FECHA : JUNIO 7 DE 2000

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

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
A [illegible] CORREA CORDNEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050 00110 6	2052510	27,075,000.00

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

CANT.	SERVICIOS	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	[illegible] SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	600,000.00
		TOTAL :	600,000.00

SON: SEISCIENTOS MIL PESOS

FIRMA 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

Colombia A

$107570254

RAISBECK, LARA, RODRIGUEZ & RUEDA

Members of the Firm

BAKER & McKENZIE

ATTORNEYS AT LAW

APARTADO AEREO 3746

TELEFONO: 285-1400

SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

COLOMBIA

10 MAR 2000

MINISTERE DES AFFAIRES ETRANGERES

PARIS CHA... CT

REPUBLIQUE FRANCAISE *010

LE MINISTRE DES AFFAIRES ÉTRANGÈRES
Constate que la présente certification de signature a été effectuée conformément à la loi française.
Pour le Ministre et par délégation

Christophe MANESSE

POWER OF ATTORNEY

The undersigned.

AVENTIS CROPSCIENCE S.A.

located in
55 Avenue René Cassin
69009 Lyon
France
declares that it hereby grants to

ALVARO CORREA ORDOÑEZ and/or
CARLOS REINALDO OLARTE
LUZ HELENA VILLAMIL and/or

a full and sufficient power of attorney to apply to the proper national officers and authorities for the issue of:

Letters Patent, mergers,changes of name, assignments, filing and prosecution of oppositions, changes of address

to which end it empowers them to take all steps necessary before said authorities for the objects stated, to file petitions, prepare descriptions, make protests, declarations, appeals and objections, pay imposts, apply for certifications, receive documents and securities, abandon applications and collect refunds. To the said mandatories sufficient power is granted hereby to receive notifications for and on behalf of the Company, to confer powers on those who are to represent the company judicially and extrajudicially, to answer in court in the matter of all claims and demands that may be presented in connection with the patents, and to do everything that may be required, before administrative or judicial officers of any class giving them likewise power to substitute these presents and revoke such substitutions if necessary. Additionally, the Company hereby ratifies all acts taken to date on its behalf and in furtherance of this Power of Attorney.

Done and subscribed in

On the

19

Signature of Person Issuing Power

PODER

La abajo firmada.

AVENTIS CROPSCIENCE S.A.

domiciliada en
55 Avenue René Cassin
69009 Lyon
France
declara por el presente otorgar a

ALVARO CORREA ORDOÑEZ y/o
CARLOS REINALDO OLARTE
LUZ HELENA VILLAMIL y/o

poder especial amplio y bastante para recabar de las oficinas y autoridades nacionales que correspondan, la obtención de :

Patentes de Invención, fusiones, cambios de nombre, traspasos, presentación y tramitación de oposiciones, cambios de dirección

a cuyo efecto los faculta para dar ante dichas autoridades, todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, formular descripciones , protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos, oblar impuestos, solicitar testimonios, recibir documentos y valores, desistir y percibir. Se concede a los expresados mandatarios poder bastante para recibir notificaciones a nombre de la compañía, otorgar poderes a quienes vayan a representar a la compañía judicial y extrajudicialmente, responder en juicio a todas las reclamaciones o demandas que por motivo de las patentes se presentaren y hacer cuanto fuere necesario, ante las autoridades administrativas o judiciales de cualquier orden, dándoles asimismo facultad para sustituir el presente y en caso necesario revocar dichas sustituciones. Adicionalmente, la compañía por medio de la presente ratifica toda actuación tomada en representación suya y en relación con este poder.

Dado y firmado en

A los

19

PATRICE GAREL-GALAIS, NOTAIRE, CHASSELAY (Rhône), RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

Je soussigné Me GAREL-GALAIS
Notaire à Chasselay (Rhône)
Certifie sincère la signature de
M. BRACHOTTE
qui a été apposée
devant moi, le 07/03/2000

ESTE CIRCULO COMO NOTARIA CERTIFICA QUE ESTA FOTOCOPIA HAGO CONSTAR QUE EL ORIGINAL QUE HE COINCIDE PLENAMENTE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA.
dias del mes de
10 MAR 2000
SANTAFE DE BOGOTA

CHARLES BRACHOTTE

AUTHORIZED REPRESENTATIVE

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

PARIS, FRANCIA

No. 1365

París, 4 de Abril de 2000

El suscrito **Cónsul General de Colombia en París**, vistos los documentos presentados por los interesados,

CERTIFICA:

Que el señor **Christophe MANESSE**, quien constató que la autenticación de la firma del signatario del poder precedente fue efectuada de conformidad con la ley francesa, ejercía en la fecha las funciones de **Adjunto Administrativo de cancillería de la Dirección de los Franceses en el Exterior y de los Extranjeros en Francia del Ministerio de Asuntos Exteriores de Francia**, y que su firma corresponde con la registrada en este Consulado;

Que la compañía **AVENTIS CROPSCIENCE S.A.** es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de la República Francesa y que cumple con su objeto conforme a las mismas;

Que el señor **Charles BRACHOTTE**, quien confiere el poder precedente, está debidamente facultado para representar legalmente a dicha compañía en todo lo relacionado con asuntos de propiedad intelectual.

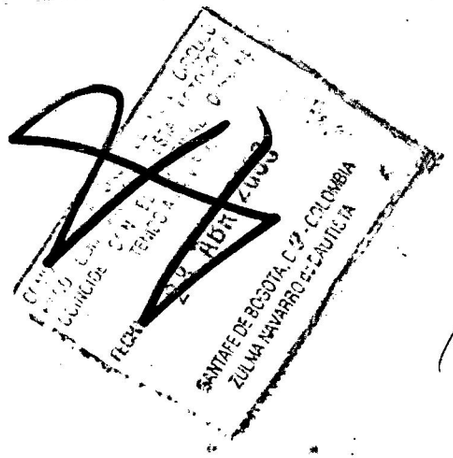
El Cónsul General no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

Alejandro Borda Rojas
Cónsul General

Pagado Impuesto de Timbre por valor de US$7,00 (SIETE DOLARES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA)
Pagados Derechos Consulares por valor de US$15 (QUINCE DOLARES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA)
Total: US$22 (VEINTIDOS DOLARES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA).

CIRCULO COMO ESTA FOTOCOPIA HACE CONCORDAR CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA.
FECHA 03 ABR 2000

12, RUE DE BERRI - 75008 PARIS - TÉL. : 01 53 93 91 91 - TÉLÉFAX : 01 [illegible] 89 92 92



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

250408
ALEJANDRO BORDA
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2000 ABR 17

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Procedimientos para preparar compuestos intermedios de plaguicidas

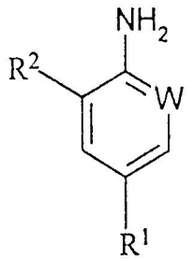
Esta invención se refiere a nuevos procedimientos para preparar compuestos intermedios (particularmente ciertos compuestos de arilamina y derivados de arilhidrazina) útiles en la preparación de plaguicidas.

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.

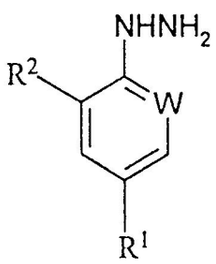
La solicitante de la presente invención ha descubierto sorprendentemente nuevos procedimientos para la preparación de ciertas arilaminas y arilhidrazinas sustituidas, proporcionando así un nuevo método para preparar importantes compuestos 5-amino-1-aril-3-cianopirazólicos que son compuestos intermedios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

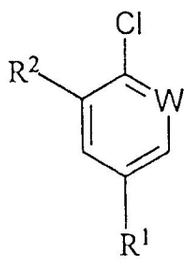
En las fórmulas (I) y (II) y en las fórmulas dibujadas aquí en lo sucesivo, R^1 representa preferiblemente trifluorometilo, trifluorometoxi o $-SF_5$, más preferiblemente trifluorometilo.

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.

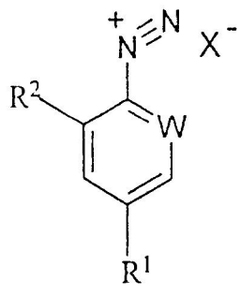
Así, de acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el procedimiento (A), o los procedimientos (A) y (B) combinados, en los que R^1 es trifluorometilo, W es CR^3, R^2 es cloro y R^3 es hidrógeno, para dar un compuesto de fórmula (I), que se purifica por precipitación de la sal formada por tratamiento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

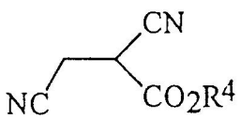
De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, el procedimiento (A), o los procedimientos (A) y (B) combinados, va seguido por un procedimiento (C), procedimiento que comprende la reacción del compuesto de fórmula (I) en el que W es N o CR^3 y uno o ambos de R^2 y R^3 representan un átomo de hidrógeno, 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):



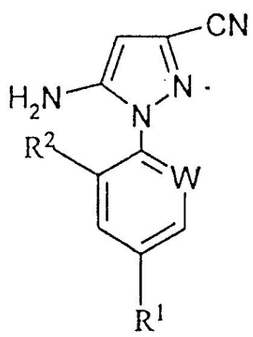
(IV)

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):



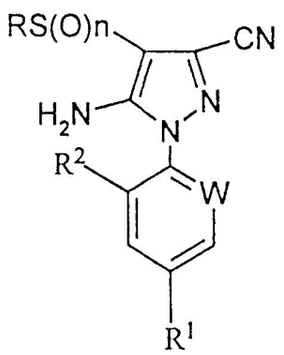
(VI)

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.

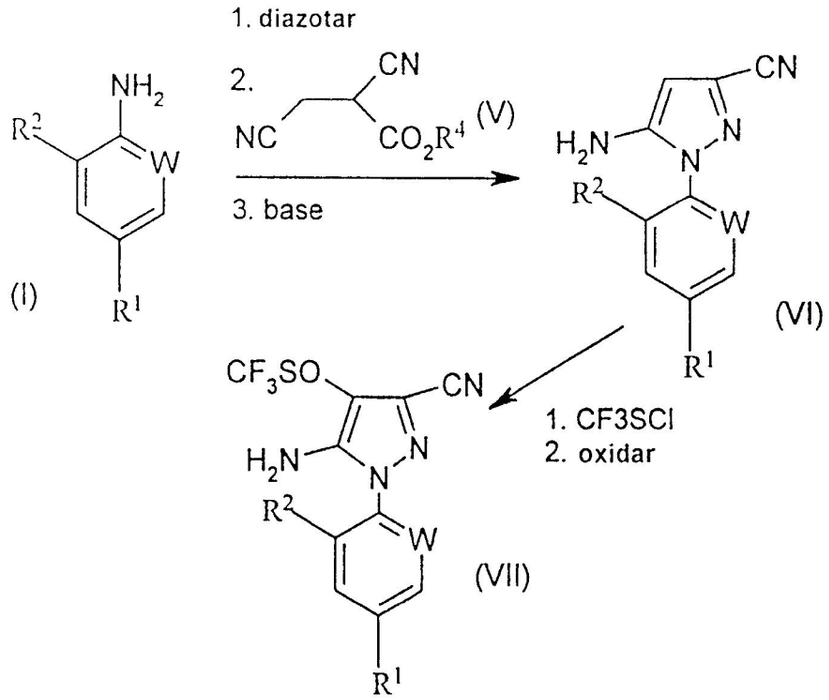
De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, los procedimientos combinados (A) y (D); (A), (C) y (D); (A), (B) y (D); o (A), (B), (C) y (D), pueden combinarse con etapas de procedimiento adicionales (E) para preparar un compuesto de fórmula (VII):



(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-trifluorometilfenilhidrazina, 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

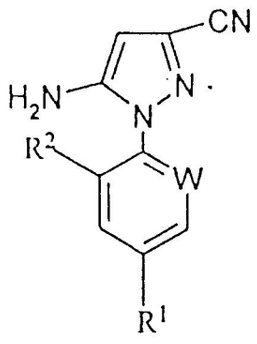
(a) Una mezcla de 3,4-dicloro-1-trifluorometilbenceno (48 g), hidrato de hidrazina (65 g) y piridina (240 g) se agitó y calentó a 150°C durante 6 horas en un autoclave a una presión de 4 bares. La mezcla enfriada se extinguió con solución de hidróxido de sodio y la capa orgánica se evaporó a vacío. El 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%.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula

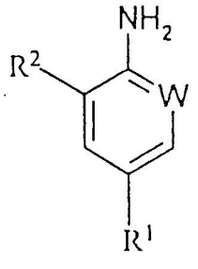


(VI)

en la que $\mathbf{R^1}$ es haloalquilo, haloalcoxi o $-SF_5$;

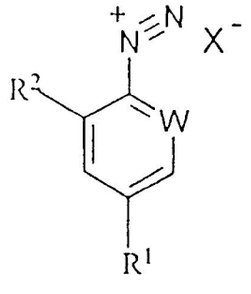
W es N o CR^3; y

$\mathbf{R^2}$ y $\mathbf{R^3}$ son cada uno independientemente hidrógeno o cloro; cuyo procedimiento comprende la diazotización de un compuesto de fórmula



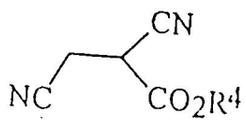
(I)

en donde $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$, $\mathbf{R^3}$ y **W** son como se definen anteriormente, para formar un compuesto de fórmula (IV):



(IV)

en donde $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$, $\mathbf{R^3}$ y **W** son como se definen anteriormente y **X** es un anión, que se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (V):



(V)

en la que $\mathbf{R^4}$ es alquilo $C_{1\text{-}6}$, y finalmente se hace reaccionar con una base.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en la que $\mathbf{R^1}$ es trifluorometilo, trifluorometoxi o $-SF_5$.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2 en la que $\mathbf{R^1}$ es trifluorometilo.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

1o. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 24

Radicación No 00-22600A

Concepto Técnico no 1841 Clasificación Internacional de Patentes: A 01 N 33/06, 33/26

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención:**

SI [X] NO [ ]	Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
SI [X] NO [ ]	Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
SI [X] NO [ ]	Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
SI [ ] NO [ ]	NO ES APLICABLE [X] Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
SI [X] NO [ ]	Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
SI [ ] NO [X]	NO ES APLICABLE [ ] Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
SI [ ] NO [X]	NO ES APLICABLE [ ] Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i).
SI [ ] NO [X]	La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J).
SI [ ] NO [ ]	NO ES APLICABLE [ ] La prioridad coincide con la materia reivindicada.
SI [X] NO [ ]	**CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS:

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002-09-09

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 25

2020
Bogotá, D. C.

Doctor(a)
CARLOS R. OLARTE
Apoderado(a)

Oficio No. 14746

REFERENCIA:

Radicación	02-22600 A
Trámite	002
Evento	001
Actuación	430
Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Allegar copia del documento en que conste la cesión del derecho a la patente otorgado por los inventores al solicitante o a su causante (art. 26-k,Dec 486/2000).

- Debe indicarse el lugar de constitución de la sociedad solicitante (Art. 27-c, D 486/00).

- Debe indicarse tanto el nombre como el domicilio del(los) inventor(es) (Art. 27-e, D 486/00),

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____

202027

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

64-69

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

PARIS, FRANCIA

24

No. 1365

París, 4 de Abril de 2000

El suscrito **Cónsul General de Colombia en París**, vistos los documentos presentados por los interesados,

CERTIFICA:

Que el señor **Christophe MANESSE**, quien constató que la autenticación de la firma del signatario del poder precedente fue efectuada de conformidad con la ley francesa, ejercía en la fecha las funciones de **Adjunto Administrativo de cancillería de la Dirección de los Franceses en el Exterior y de los Extranjeros en Francia del Ministerio de Asuntos Exteriores de Francia**, y que su firma corresponde con la registrada en este Consulado;

Que la compañía **AVENTIS CROPSCIENCE S.A.** es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de la República Francesa y que cumple con su objeto conforme a las mismas;

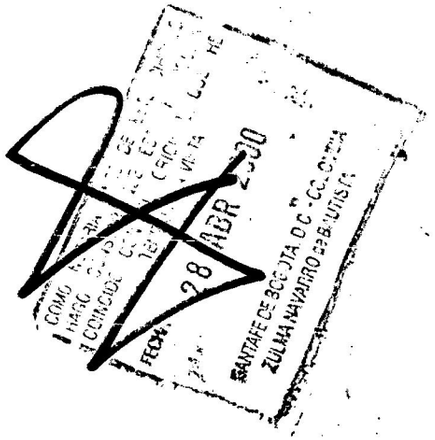
Que el señor **Charles BRACHOTTE**, quien confiere el poder precedente, está debidamente facultado para representar legalmente a dicha compañía en todo lo relacionado con asuntos de propiedad intelectual.

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

Alejandro Borda Rojas
Cónsul General

Pagado Impuesto de Timbre por valor de US$7,00 (SIETE DOLARES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA)
Pagados Derechos Consulares por valor de US$15 (QUINCE DOLARES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA)
Total: US$22 (VEINTIDOS DOLARES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA).

12, RUE DE BERRI - 75008 PARIS - TÉL. : 01 53 93 91 91 - TÉLÉFAX : 01 42 89 92 92



MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

250408

ALEJANDRO BORDA

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS.

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2000 ABR 17 A 10:34

JEFE DE LEGALIZACIONES SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio ~~70~~

Radicación No 00 - 22600
Concepto Técnico No 1840 Clasificación Internacional de Patentes A01N 33/06, 33/26

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención:**

SI [X]	NO [ ]	Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
SI [X]	NO [ ]	Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
SI [X]	NO [ ]	Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
SI [ ]	NO [ ]	NO ES APLICABLE [X] Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
SI [X]	NO [ ]	Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
SI [ ]	NO [X]	NO ES APLICABLE [ ] Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
SI [ ]	NO [X]	NO ES APLICABLE [ ]Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i).
SI [ ]	NO [X]	La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J).
SI [ ]	NO [X]	La prioridad coincide con la materia reivindicada.
SI [X]	**NO [ ]**	**CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS:
En la fórmula (I), folio 28, W puede ser N. En la solicitud, cuya prioridad se reivindica, la sustancia descrita con la formula (I), folio 13 (reverso), no tiene N en la misma posición. Se acepta solicitud divisional a petición del solicitante

EXAMINADOR TÉCNICO
202043

Bogotá D. C., 2002 - 09 - 06

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

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Folio 71

766

2020
Bogotá D.C.

Doctor
CARLOS R. OLARTE
Apoderado

REFERENCIA:	Radicación No.	00-22600
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	1840
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

No obstante lo anterior, no se tendrá en cuenta la prioridad invocada ya que no se demostró debidamente que la sociedad Aventis Cropscience S.A. pertenece a un grupo industrial fruto de la fusión entre Hoechst y Rhone-Poulenc Agro, siendo esta última empresa la que solicitó la patente, cuya prioridad se reivindicó. Además, la prioridad no coincide con la materia reivindicada por los motivos expresados en el folio 70.

Cúmplase
Dado en Bogotá D.C., a los 20 OCT. 2002

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, 24-01-05 El extracto de esta solicitud fue publicado en el número 524 de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha 31-01-03 . El término hábil señalado por la ley expiró el 30-04-03 y SI ___ NO X se presentaron oposiciones por parte de terceros.