

**REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

Por la cual se otorga una Patente de Invención

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO

en ejercicio de sus facultades legales, en especial de las conferidas en el numeral 26 del artículo 3° del Decreto 4886 de 2011, y

CONSIDERANDO:

PRIMERO: Que mediante escrito radicado en esta Superintendencia el 25 de abril de 2016, con el N° 16104340, por DOW AGROSCIENCES LLC., entró a fase nacional la solicitud de patente de invención titulada “PROCESOS PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS PLAGUICIDAS”, que corresponde a la solicitud internacional PCT/US2014/061010 del 17 de octubre de 2014.

SEGUNDO: Que el extracto de esta solicitud fue publicado en la Gaceta de la Propiedad Industrial N° 769 el 31 de agosto de 2016, sin que se hubieran presentado oposiciones por parte de terceros.

TERCERO: Que realizado el examen de fondo mediante Oficio N° 1183, notificado el 06 de febrero de 2018, se requirió al solicitante en los términos del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina para que presentara respuesta a las observaciones de carácter técnico, relacionadas con la patentabilidad o cumplimiento de los requisitos establecidos por esta Decisión para la concesión de la patente.

CUARTO: Que el solicitante mediante escrito bajo el N° 16104340 el 02 de mayo de 2018, respondió oportunamente el requerimiento formulado y presenta(n) nueva(s) reivindicación(es) 1 a 50 que reemplaza(n) la(s) originalmente presentada(s), atendiendo de esta manera las observaciones efectuadas en el examen de fondo. Se acepta este último capítulo reivindicatorio presentado, comoquiera que se ajusta a las prescripciones contenidas en el artículo 34 de la Decisión 486.

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

QUINTO: Que en virtud de lo dispuesto en el artículo 14 de la Decisión 486 expedida por la Comisión de la Comunidad Andina *“Los países miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial.”*

SEXTO: Que en el presente caso la(s) reivindicación(es) 1 a 50 incluida(s) bajo el N° 16104340 del 02 de mayo de 2018, cumple(n) los requisitos indicados en el considerando anterior y, en consecuencia, este Despacho encuentra procedente conceder para la(s) misma(s) la patente solicitada.

RESUELVE

ARTÍCULO PRIMERO: Otorgar patente de invención a la solicitud que entró en fase nacional en virtud del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), para la creación titulada:

“PROCESOS PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS PLAGUICIDAS”

Clasificación IPC: C07D 231/40, A01N 25/00, A01N 47/40, A01N 43/56.

Reivindicación(es): 1 a 50 incluida(s) bajo el N° 16104340 del 02 de mayo de 2018.

Titular(es): DOW AGROSCIENCES LLC.

Domicilio(s): 9330 ZIONSVILLE ROAD, INDIANAPOLIS, INDIANA 46268 UNITED STATES OF AMERICA,
INDIANAPOLIS INDIANA,
ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA.

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

Inventor(es): QIANG YANG, BETH LORSBACH, GREG WHITEKER, GARY ROTH, CARL DEAMICIS, DANIEL KNUEPPEL, ANN M. BUYSSE, KAITLYN GRAY, XIAOYONG LI, JOSECK M. MUHUHI, RONALD JR. ROSS, DAVID E. PODHOREZ y YU ZHANG.

Prioridad(es) N° 17/10/2013, US (ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA), 61/892,129.
27/08/2014, US (ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA), 62/042,554.

Solicitud internacional N°: PCT/US2014/061010. **Fecha:** 17 de octubre de 2014.

Vigente desde: 17 de octubre de 2014. **Hasta:** 17 de octubre de 2034.

ARTÍCULO SEGUNDO: El titular tendrá los derechos y las obligaciones establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina y en las demás disposiciones legales vigentes sobre propiedad industrial, precisando que para mantener vigente la patente se deberá cancelar la tasa anual de mantenimiento, conforme lo dispone el artículo 80 de la referida norma comunitaria.

ARTÍCULO TERCERO: Notificar el contenido de la presente resolución a DOW AGROSCIENCES LLC., advirtiéndoles que contra ella procede el recurso de reposición, ante el Superintendente de Industria y Comercio, el cual podrá ser interpuesto en el momento de la notificación o dentro de los diez (10) días hábiles siguientes a ella.

NOTIFÍQUESE Y CÚMPLASE

Dada en Bogotá D.C., a los 22 de junio de 2018


PABLO FELIPE ROBLEDO DEL CASTILLO
Superintendente de Industria y Comercio

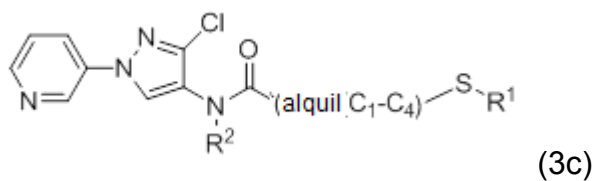
REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar tioéter plaguicida (3c)

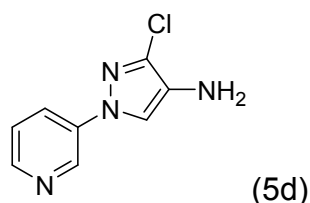


en donde,

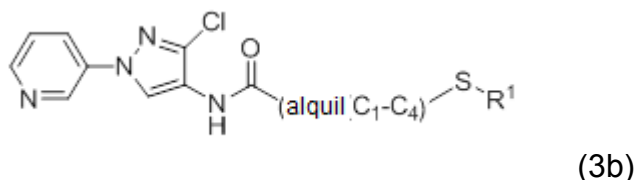
R¹ está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C₁–C₄ y alquil C₁–C₄–halocicloalquilo C₃–C₆, y

R² está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁–C₄ y alquino C₂–C₄; que comprende

- (a) hacer reaccionar la 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-4-amina (5d)



con un carboniltioéter activado de la fórmula X¹C(=O)alquil C₁–C₄–S–R¹ para obtener tioéter plaguicida (3b)



en donde,

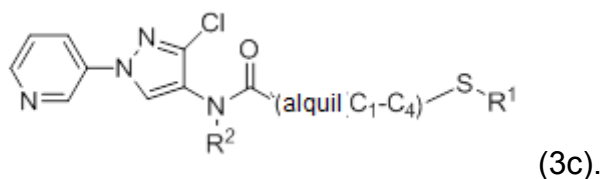
R¹ está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C₁–C₄ y alquil C₁–C₄–halocicloalquilo C₃–C₆,

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

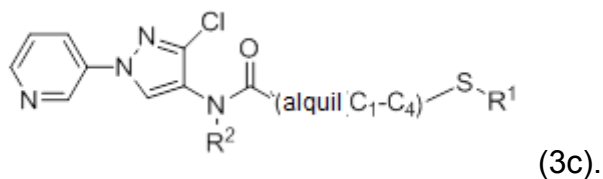
Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

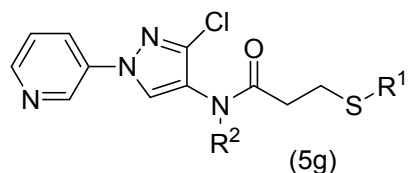
(b) alquilar el tioéter plaguicida (3b) con R^2-X^2 para obtener tioéter plaguicida (3c),



2. El procedimiento de la reivindicación 1 para preparar tioéter plaguicida (3c),



teniendo la fórmula (5g),



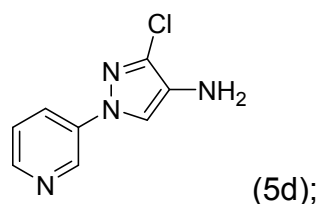
en donde,

R^1 está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C1–C4 y alquil C1–C4–halocicloalquilo C3–C6, y

R^2 está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1–C4 y alquino C2–C4; que comprende:

(a)

(1) hacer reaccionar la 3-cloro-N-etil-1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-amina (5d)

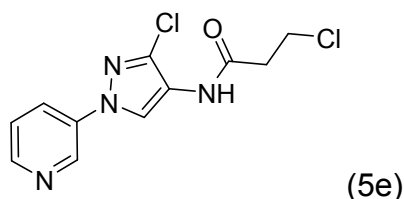


REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

con cloruro de 3-cloropropionilo para obtener la 3-cloro-*N*-(3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-il)-*N*-etilpropanamida (5e);

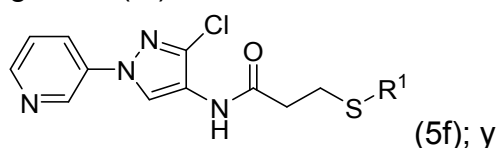


(2) hacer reaccionar compuesto (5e) con HSR¹

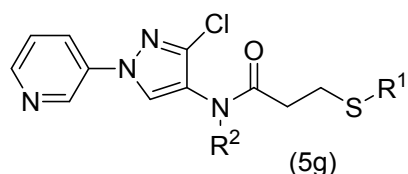
en donde,

R¹ está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C1-C4 y alquil C1-C4-halocicloalquilo C₃-C₆

para obtener el tioéter plaguicida (5f)



(b) alquilar el tioéter plaguicida (5f) con R²-X² para obtener tioéter plaguicida (5g),

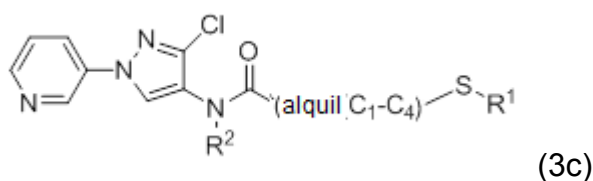


en donde,

X² es un grupo saliente y

R² está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1-C4 y alquino C2-C4.

3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, para preparar tioéter plaguicida (3c),



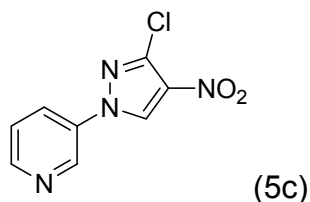
que comprende

(a) reducir la 3-(3-cloro-4-nitro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5c)

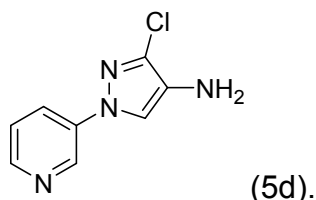
REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

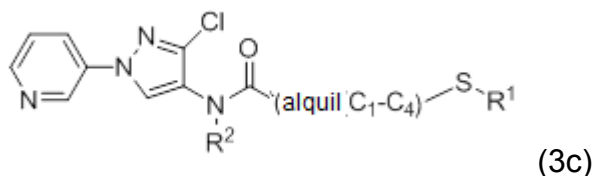


para obtener 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-amina (5d)



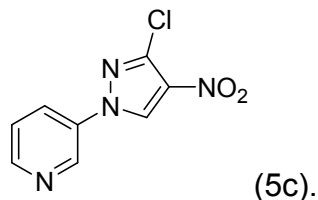
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el paso de reducción es llevado a cabo con Hierro y cloruro de amonio (NH₄Cl), o Paladio sobre carbono en presencia de Hidrógeno (H₂).

5. El procedimiento de la reivindicación 3 para preparar tioéter plaguicida (3c),



que comprende

(a) nitrar la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5b) para obtener 3-(3-cloro-4-nitro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5c)



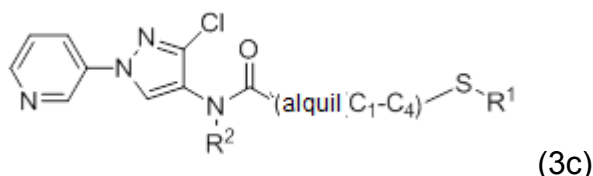
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde el paso de nitrar se lleva a cabo con ácido nítrico (HNO₃) y ácido sulfúrico (H₂SO₄).

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

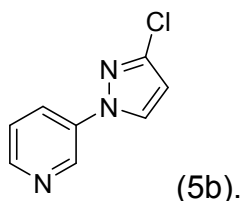
Ref. Expediente N° 16104340

7. El procedimiento de la reivindicación 5, para preparar tioéter plaguicida (3c),

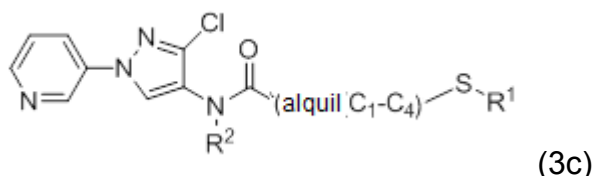


que comprende

- (a) oxidar cloruro de dihidropirazol (5a) para obtener 3-(3-cloro-1H-pirazol-1-il)piridina (5b)

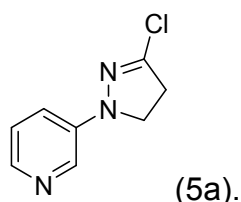


8. El procedimiento de la reivindicación 7, para preparar tioéter plaguicida (3c),



Que comprende:

- (a) hacer reaccionar diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con acrilato de metilo, en condiciones básicas, para obtener 1-(piridin-3-il)pirazolidin-3-ona; y
(b) clorar 1-(piridin-3-il)pirazolidin-3-ona con cloruro de fosforilo (POCl₃) para obtener cloruro de dihidropirazol (5a)



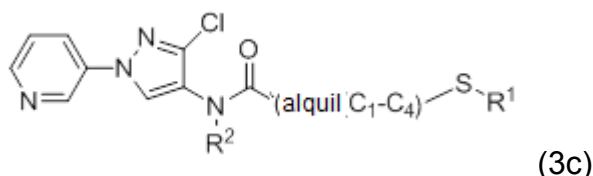
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde la base es etóxido de sodio.

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

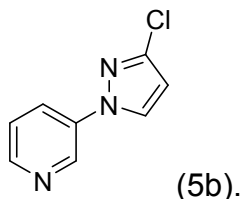
Ref. Expediente N° 16104340

10. El procedimiento de la reivindicación 5, para preparar tioéter plaguicida (3c),



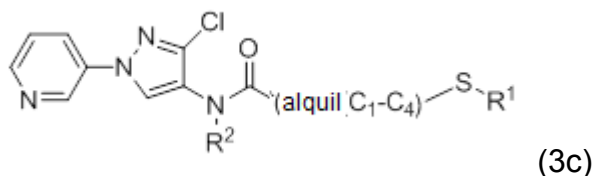
que comprende

- (a) hacer reaccionar diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con 2-acetamidoacrilato de metilo para obtener *N*-(3-oxo-1-(piridin-3-il)pirazolidin-4-il)acetamida; y
- (b) clorar/eliminar la *N*-(3-oxo-1-(piridin-3-il)pirazolidin-4-il)acetamida para obtener la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5b)

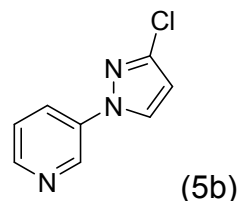


11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 10, en donde el paso de clorar se lleva a cabo con cloruro de fosforilo (POCl₃).

12. El procedimiento de la reivindicación 5, para preparar tioéter plaguicida (3c),



en donde la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina

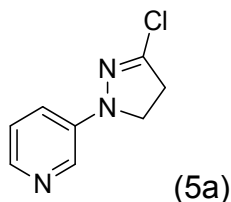


se prepara oxidando 3-(3-cloro-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-il)piridina

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

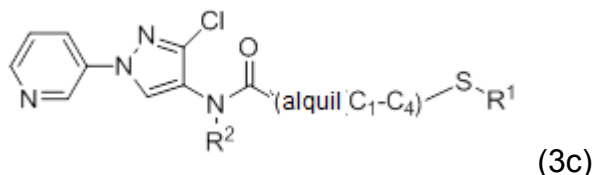
Ref. Expediente N° 16104340



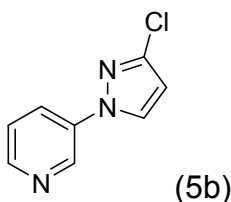
con aproximadamente 0,3 equivalentes a aproximadamente 0,5 equivalentes de sulfato de cobre (I) o cloruro de cobre (I), en presencia de oxígeno, en un solvente aprótico polar.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el solvente aprótico polar es N-N-dimetilformamida, N-metilpirrolidinona (NMP) o 1,4-dioxano.

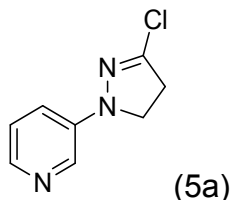
14. El procedimiento de la reivindicación 5, para preparar tioéter plaguicida (3c),



en donde la 3-(3-cloro-1H-pirazol-1-il)piridina



se prepara oxidando 3-(3-cloro-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-il)piridina



con aproximadamente 2 equivalentes a aproximadamente 4 equivalentes de ferricianuro de potasio en agua en presencia de aproximadamente 2 equivalentes a

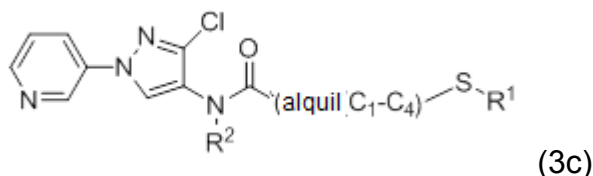
REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

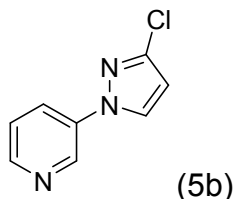
Ref. Expediente N° 16104340

aproximadamente 20 equivalentes de una base de metal alcalino, a temperaturas que van de aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C.

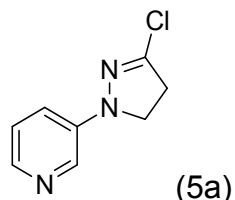
15. El procedimiento de la reivindicación 5, para preparar tioéter plaguicida (3c),



en donde la 3-(3-cloro-1H-pirazol-1-il)piridina



se prepara oxidando 3-(3-cloro-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-il)piridina



con aproximadamente 1,5 equivalentes a aproximadamente 10 equivalentes de óxido de manganeso (IV) in, a temperaturas que van de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C.

16. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7, 12, 14 o 15, en donde el paso de oxidar es llevado a cabo por un oxidante.

17. El procedimiento de la reivindicación 16, en donde el oxidante es persulfato de potasio (K₂S₂O₈), o una sal de cobre (I), o un haluro de cobre (I) en la presencia de una fuente de oxígeno.

REPÚBLICA DE COLOMBIA

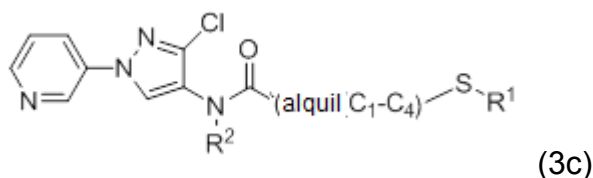
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

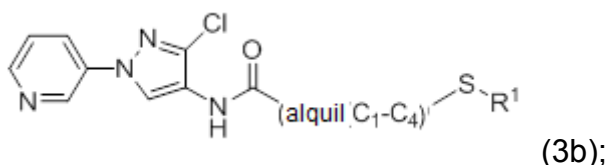
Ref. Expediente N° 16104340

18. El procedimiento de la reivindicación 16, en donde el oxidante es sulfato de cobre (I) (Cu_2SO_4) o cloruro de cobre (I) (CuCl) en la presencia de una fuente de oxígeno.

19. El procedimiento de la reivindicación 1, para preparar tioéter plaguicida (3c),



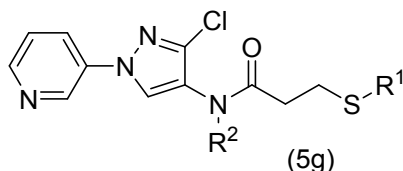
en donde el tioéter (3c) se prepara alquilando tioéter (3b) con $\text{R}^2\text{-X}^2$



en donde R^2 está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1–C4 y alquínilo C2–C4, en donde X^2 es un grupo saliente, en presencia de una base, en presencia de un solvente aprótico polar y en presencia de un aditivo.

20. El procedimiento de la reivindicación 19, en donde el solvente aprótico polar es N,N-dimetilformamida, tetrahydrofurano, hexametilfosforamida (HMPA), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidinona o sulfolano.

21. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el tioéter (5g)

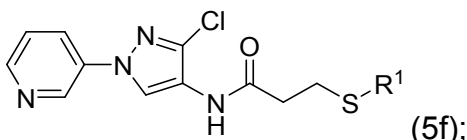


se prepara alquilando tioéter (5f) con $\text{R}^2\text{-X}^2$

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

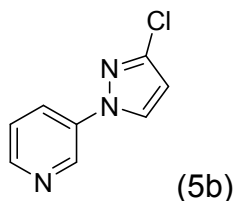


en donde R² está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁–C₄ y alquililo C₂–C₄, en donde X² es un grupo saliente, en presencia de una base, en presencia de un solvente aprótico polar y en presencia de un aditivo.

22. El procedimiento de la reivindicación 19 o 21, en donde el aditivo es yoduro de potasio (KI) o yoduro de tetrabutilamonio (TBAI).

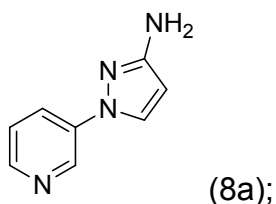
23. El procedimiento de la reivindicación 21, en donde el solvente aprótico polar es N,N-dimetilformamida, tetrahydrofurano, hexametilfosforamida (HMPA), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidinona o sulfolano.

24. El procedimiento de la reivindicación 5,, en donde la 3-(3-cloro-1H-pirazol-1-il)piridina



se prepara

a) tratando el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con 3-etoxiacrilonitrilo en un alcohol alifático C₁–C₄ a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido C₁–C₄ de metal alcalino para proporcionar la 3-(3-amino-1H-pirazol-1-il)piridina (8a)



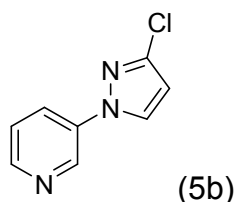
REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

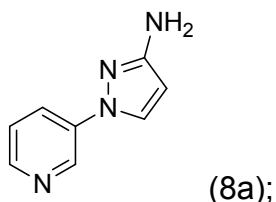
- b) tratando la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a) en ácido clorhídrico acuoso con nitrito de sodio a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C para proporcionar la correspondiente sal de diazonio; y
- c) tratando la sal de diazonio con cloruro de cobre a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C.

25. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina



se prepara

- a) tratando la 3-bromopiridina con 3-aminopirazol en un solvente orgánico aprótico polar miscible en agua a una temperatura de aproximadamente 75°C a aproximadamente 155°C en presencia de una cantidad catalítica de cloruro de cobre y una base para proporcionar 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a)



- b) tratando la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a) en ácido clorhídrico acuoso con nitrito de sodio a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C para proporcionar la correspondiente sal de diazonio; y
- c) tratando la sal de diazonio con cloruro de cobre una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C.

26. El procedimiento de la reivindicación 25, en donde el solvente orgánico aprótico polar miscible en agua es un solvente nitrilo, un solvente sulfóxido o un solvente amida.

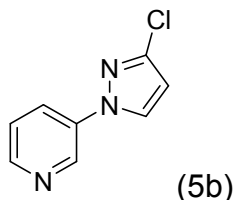
REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

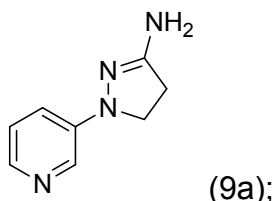
27. El procedimiento de la reivindicación 25, en donde el solvente orgánico aprótico polar miscible en agua es acetonitrilo, sulfóxido dimetilo, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, o N,N-dimetilacetamida.

28. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina

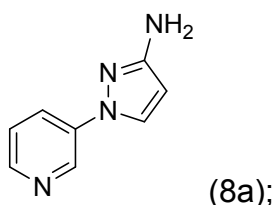


se prepara

a) tratando el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con acrilonitrilo en un alcohol alifático C1-C4 a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido C1-C4 de metal alcalino para proporcionar la 1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-amina (9a)



b) tratando la 1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-amina (9a) con oxidante en un solvente orgánico a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C para proporcionar la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a)



c) tratando la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a) en ácido clorhídrico acuoso con nitrito de sodio a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C para proporcionar la correspondiente sal de diazonio; y

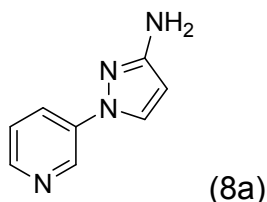
REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

d) tratando la sal de diazonio con cloruro de cobre a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C.

29. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 24, 25, o 28, en donde la 3-(3-amino-1H-pirazol-1-il)piridina (8a)

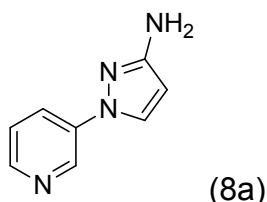


se prepara tratando la 3-bromopiridina con 3-aminopirazol en un solvente orgánico aprótico polar miscible en agua a una temperatura de aproximadamente 75°C a aproximadamente 155°C en presencia de una cantidad catalítica de cloruro de cobre y una base.

30. El procedimiento de la reivindicación 29, en donde el solvente orgánico aprótico polar miscible en agua es un solvente nitrilo, un solvente sulfóxido o un solvente amida.

31. El procedimiento de la reivindicación 29, en donde el solvente orgánico aprótico polar miscible en agua es acetonitrilo, sulfóxido dimetilo, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, o N,N-dimetilacetamida.

32. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 24, 25, o 28, en donde la 3-(3-amino-1H-pirazol-1-il)piridina (8a)



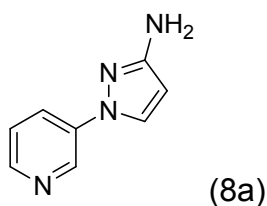
se prepara tratando el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con 3-etoxiacrilonitrilo en un alcohol alifático C1-C4 a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido de metal C₁-C₄.

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

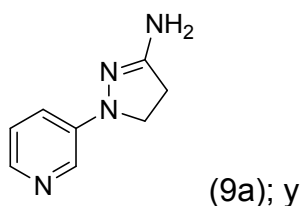
Ref. Expediente N° 16104340

33. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 24, 25, o 28, en donde la 3-(3-amino-1H-pirazol-1-il)piridina (8a)



se prepara

a) tratando el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con acrilonitrilo en un alcohol alifático C1-C4 a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido C1-C4 de metal alcalino para proporcionar la 1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1H-pirazol-3-amina (9a); y



b) tratando la 1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1H-pirazol-3-amina (9a) con oxidante en un solvente orgánico a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C.

34. El procedimiento de la reivindicación 28 o 33, en donde el oxidante es óxido de manganeso (IV), ferricianuro de potasio (III), cloruro de cobre (I) o cloruro de hierro (III), cada uno en la presencia de oxígeno.

35. El procedimiento de la reivindicación 28 o 33, en donde el solvente orgánico en el paso b) es inerte frente al oxidante.

36. El procedimiento de la reivindicación 28 o 33, en donde el solvente orgánico en el paso b) es un solvente nitrilo o un solvente halocarbonado.

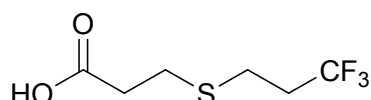
37. El procedimiento de la reivindicación 28 o 33, en donde el solvente orgánico en el paso b) es acetonitrilo, diclorometano o clorobenceno.

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

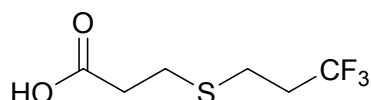
Ref. Expediente N° 16104340

38. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde $X^1C(=O)$ alquil C1–C4–S–R¹,
en donde,
R¹ está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C1–C4 y alquil C1–C4–halocicloalquilo C3–C6, y
X¹ está seleccionado del grupo que consiste en Cl, $OC(=O)$ alquilo C1–C4 y un grupo que forma un ácido carboxílico activado
se prepara a partir de



que se prepara por acoplamiento fotoquímico de radicales libres de ácido 3–mercaptopropiónico y sus ésteres con 3,3,3–trifluoropropeno en presencia del iniciador de 2,2–dimetoxi–2–fenilaceto–fenona y luz UV de longitud de onda larga en un solvente orgánico inerte.

39. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde $X^1C(=O)$ alquil C1–C4–S–R¹,
en donde,
R¹ está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C1–C4 y alquil C1–C4–halocicloalquilo C3–C6, y
X¹ está seleccionado del grupo que consiste en Cl, $OC(=O)$ alquilo C1–C4 y un grupo que forma un ácido carboxílico activado
se prepara a partir de



que se prepara por acoplamiento iniciado por radicales libres a baja temperatura de ácido 3–mercaptopropiónico con 3,3,3–trifluoropropeno en presencia de iniciador de 2,2'–azobis(4–metoxi–2,4–dimetil)valeronitrilo (V–70) a temperaturas de aproximadamente –50°C a aproximadamente 40°C en un solvente orgánico inerte.

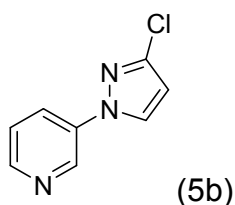
40. El procedimiento de la reivindicación 38 o 39, en donde el solvente orgánico inerte es tolueno, acetato de etilo o metanol.

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

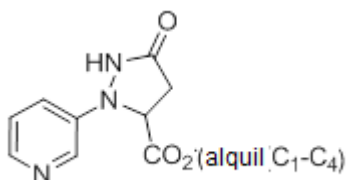
Ref. Expediente N° 16104340

41. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la 3-(3-cloro-1H-pirazol-1-il)piridina



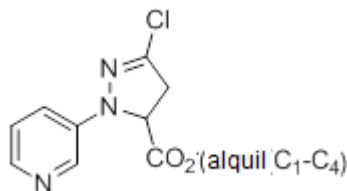
se prepara

a) tratando el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con un maleato de di-alquilo C1-C4 en un alcohol alifático C1-C4 a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido C1-C4 de metal alcalino para proporcionar carboxilato de pirazolidina



(10a); y

b) tratando el carboxilato de pirazolidina con un reactivo clorante en un solvente orgánico inerte a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C para proporcionar carboxilato de dihidropirazol clorado



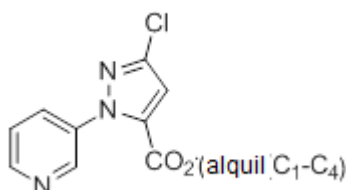
(10b); y

c) tratando el carboxilato de dihidropirazol clorado con un oxidante en un solvente orgánico inerte a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C para proporcionar carboxilato de pirazol clorado

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

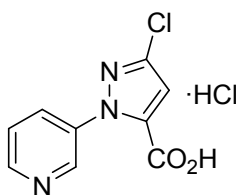
Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340



(10c);

d) tratando el carboxilato de pirazol clorado con ácido clorhídrico acuoso a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C para proporcionar clorhidrato de ácido 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-5-carboxílico (6e)



(6e); y

e) tratando ácido clorhidrato de 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-5-carboxílico (6e) con óxido de cobre (II) en un solvente aprótico polar a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 140°C.

42. El procedimiento de la reivindicación 41, en donde el solvente aprótico polar es N,N-dimetilformamida.

43. El procedimiento de la reivindicación 41, en donde el agente clorante es tricloruro de fosforilo y pentacloruro de fósforo.

44. El procedimiento de la reivindicación 41, en donde el oxidante es óxido de manganeso (IV) o persulfato de sodio/ácido sulfúrico.

45. El procedimiento de la reivindicación 41, en donde el solvente orgánico inerte en el paso b) o c) es un solvente nitrilo.

46. El procedimiento de la reivindicación 41, en donde el solvente orgánico inerte en el paso b) o c) es acetonitrilo.

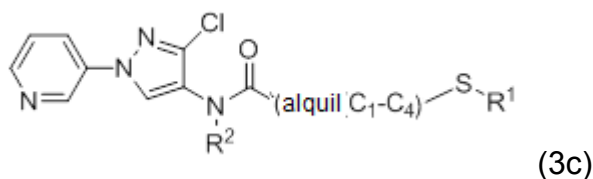


REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

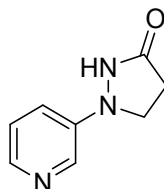
Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340

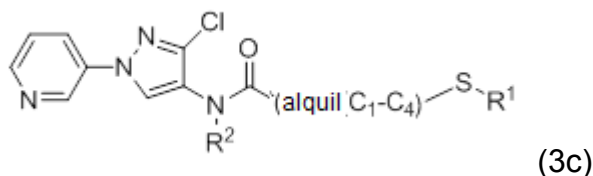
47. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende un compuesto



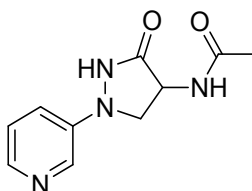
Teniendo la estructura



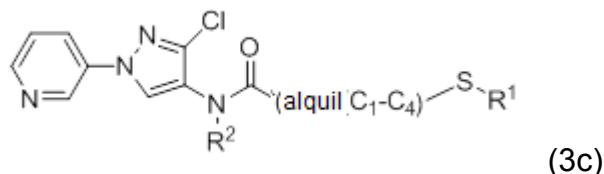
48. El procedimiento de la reivindicación 10, que comprende un compuesto



teniendo la estructura



49. El procedimiento de la reivindicación 2, que comprende un compuesto útil

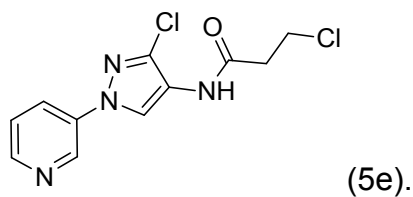


para preparar tioéter plaguicida (3c)
teniendo la estructura

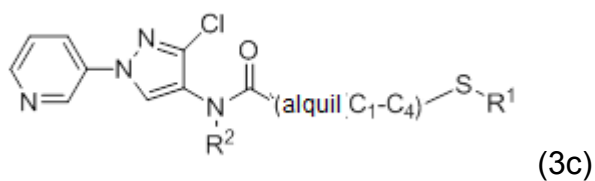
REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Resolución N° 43832

Ref. Expediente N° 16104340



50. El procedimiento de la reivindicación 7 ó 8, que comprende un compuesto



teniendo la estructura

