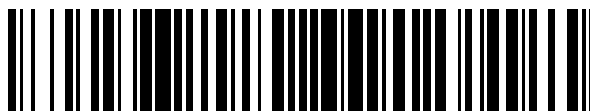


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 891**

51 Int. Cl.:

**C07C 253/30** (2006.01)

**C07D 487/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2008 E 08717291 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2132167**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de beta-cetonitrilos**

30 Prioridad:

**02.03.2007 EP 07103412**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.03.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**VOGELBACHER, UWE JOSEF;  
OTTO, PETER y  
RACK, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

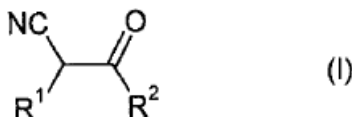
ES 2 447 891 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de beta-cetonitrilos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de  $\beta$ -cetonitrilos de fórmula general I



5 en la que

10  $\text{R}^1$  representa alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , alquinilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_8$ , cicloalquil  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenil-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenoxi-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o benciloxi-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , pudiendo estar sustituido alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  con uno de los restos  $\text{R}^A$ , pudiendo estar sustituidos los grupos cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_8$  en los restos mencionados anteriormente con 1, 2, 3, 4 o 5 restos  $\text{R}^B$  y pudiendo estar sustituidos los grupos fenilo en los restos mencionados anteriormente con 1, 2, 3, 4 o 5 restos  $\text{R}^C$ ;

$\text{R}^A$  se selecciona entre alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alquiltio  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ,  $\text{NH}_2$ , alquilamino  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  y di-alquilamino  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ;

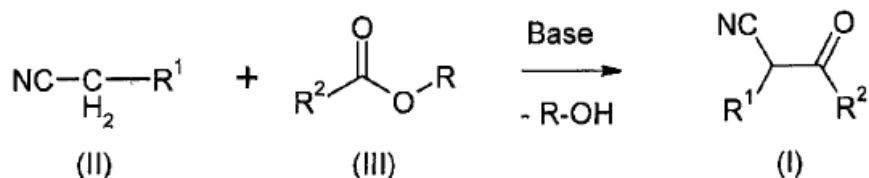
$\text{R}^B$  se selecciona entre flúor, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , perfluoroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  y los significados indicados para  $\text{R}^A$ ;

15  $\text{R}^C$  se selecciona entre flúor, nitro, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , perfluoroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  y los significados indicados para  $\text{R}^A$ ; presentando  $\text{R}^1$  al menos 3 átomos de C;

$\text{R}^2$  representa alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ .

Los  $\beta$ -cetonitrilos, en particular aquéllos de fórmula general I, son materiales de partida interesantes para la preparación de principios activos heterocíclicos, en particular para la preparación de 7-aminoazolopirimidinas de acción fungicida (véanse por ejemplo los documentos EP-A-141317, WO2006/087325).

20 La preparación de  $\beta$ -cetonitrilos se realiza habitualmente mediante condensación de nitrilos que presentan átomos de hidrógeno en la posición  $\alpha$  con respecto al grupo nitrilo con ésteres de ácido carboxílico en presencia de una base. Esta reacción está representada para la preparación de los  $\beta$ -cetonitrilos de fórmula I en el siguiente esquema 1. En el esquema 1 las variables  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  tienen los significados mencionados anteriormente. R representa un resto inerte unido a través de un átomo de carbono, con, por regla general, de 1 a 12 átomos de C. Esquema 1:



25 Así, por ejemplo el documento EP 141317 describe la preparación de cianuros de alquilo  $\beta$ -acilados mediante reacción de cianuros de alquilo con ésteres de ácido carboxílico y bases fuertes, por ejemplo hidruros de metal alcalino, alquilmetalaminas y metalalquilos. Bases de este tipo son sin embargo comparativamente caras y difíciles de manipular, lo que dificulta una aplicación de esta reacción a escala industrial.

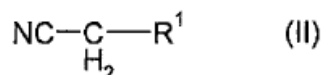
30 El documento US2004/0171863 describe a su vez la preparación de  $\beta$ -cetonitrilos mediante reacción de un éster de ácido carboxílico con un alquilnitrilo que porta dos átomos de hidrógeno en la posición  $\alpha$  y una base a temperaturas de 145 a 300 °C en un recipiente cerrado, obteniéndose la sal de metal alcalino del  $\beta$ -cetonitrilo, que se neutraliza a continuación con un ácido. Las condiciones de reacción indicadas en ese documento llevan sin embargo sólo a rendimientos moderados, en particular en el caso de nitrilos con cuatro o más átomos de carbono.

35 El documento WO2006/087325 describe a su vez la reacción de decanonitrilo con éster metílico del ácido metoxiacético y terc-butolato de potasio en dimetilformamida anhidra. Los rendimientos encontrados no son satisfactorios. Algunos ensayos de la solicitante han mostrado además que con la aplicación de temperaturas más altas se forman más productos secundarios, que sólo pueden separarse difícilmente.

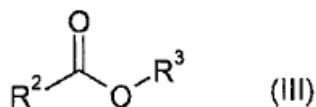
40 Un procedimiento adicional para la síntesis de  $\beta$ -cetonitrilos se describió en Organic Letters 2006, 6, 1161-1163. De acuerdo con el procedimiento pueden producirse los compuestos objetivo con altos rendimientos, desprotonándose el nitrilo en primer lugar a temperatura ambiente en presencia de terc-amilato de potasio y a continuación se añade el éster de ácido carboxílico así mismo a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita a continuación a temperatura a temperatura ambiente. Este modo de proceder tiene la ventaja de que requiere el uso de elevados excesos del éster de ácido carboxílico.

Por lo tanto, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la preparación de  $\beta$ -cetonitrilos de fórmula general I que resuelva los problemas del estado de la técnica. En particular debería permitir el uso de alcoholatos más económicos y, en este sentido, proporcionaría los productos deseados de fórmula I con alto rendimiento y purezas adecuadas.

- 5 Este objetivo se consigue mediante un procedimiento que comprende la reacción de un nitrilo de fórmula II



en la que  $\text{R}^1$  presenta uno de los significados mencionados anteriormente, con un éster de ácido carboxílico de fórmula III,



- 10 en la que  $\text{R}^2$  presenta uno de los significados mencionados anteriormente y  $\text{R}^3$  representa alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_8$ , cicloalquil  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenil-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenoxi-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o benciloxi-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , llevándose a cabo la reacción en un disolvente inerte, que se selecciona entre hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos, dialquiléteres, éteres alicíclicos y mezclas de los mismos,
- 15 llevándose a cabo la reacción en presencia de un alcoholato de potasio y añadiéndose al menos el 80 % del nitrilo de fórmula II a la reacción en las condiciones de reacción, realizándose la adición del nitrilo de fórmula II y del éster de fórmula III en paralelo.

- Por lo tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de  $\beta$ -cetonitrilos de fórmula general I, tal como se define al principio, que comprende la reacción de un nitrilo de fórmula general II con un éster de ácido
- 20 carboxílico de fórmula general III, que se caracteriza porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un alcoholato de potasio y se añade al menos el 80 % del nitrilo de fórmula II a la reacción en las condiciones de reacción, realizándose la adición del nitrilo de fórmula II y del éster de fórmula III en paralelo.

- El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona también con el uso del alcoholato de potasio que se manipula adecuadamente  $\beta$ -cetonitrilos con altos rendimientos y buena selectividad. El procedimiento de acuerdo
- 25 con la invención es adecuado para la preparación de  $\beta$ -cetonitrilos de fórmula I en la que  $\text{R}^1$  presenta tres o más átomos de carbono, en particular cinco o más átomos de carbono. Los  $\beta$ -cetonitrilos de este tipo pueden obtenerse mediante la secuencia de reacción mostrada en el esquema 1 debido a la inertancia de los nitrilos en los que se basa de fórmula II de la manera mostrada en el esquema 1 según los métodos del estado de la técnica sólo con escasos rendimientos, en particular cuando se utilizan alcoholatos como bases.

- 30 En las definiciones indicadas en las fórmulas anteriores y siguientes de los sustituyentes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  así como  $\text{R}^A$ ,  $\text{R}^B$  y  $\text{R}^C$  se usaron conceptos genéricos, que, en general, significan de manera representativa restos orgánicos concretos. En este sentido, en la expresión  $\text{C}_n\text{-C}_m$ , las variables n y m significan el número posible en cada caso de átomos de carbono en el resto respectivo. En particular significan:

- Alquilo, así como las partes de alquilo en alquiltio, alquilamino y dialquilamino: un resto de hidrocarburo lineal o
- 35 ramificado con por regla general de uno a doce átomos de carbono, o de 1 a 4 átomos de carbono, 1 a 6 átomos de carbono o 5 a 12 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo e isómeros de los mismos, 2-etilhexilo, 3,5,5-trimetilhexilo, 3,5-dimetilhexilo, n-heptilo, 1-metilheptilo, 2-metilheptilo, 2-etilheptilo, 2-propilheptilo, n-octilo, 1-metiloctilo, 2-metiloctilo, n-nonilo, 1-metilnonilo, 2-metilnonilo, n-decilo, 1-metildecilo, n-undecilo, 1-metilundecilo y n-dodecilo.

- Alqueno significa correspondientemente un resto de hidrocarburo lineal o ramificado, etilénicamente insaturado una
- 45 vez con por regla general de dos a doce átomos de C tal como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-

5 pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo, 1-etil-2-metil-2-propenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-heptenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-octenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- o 8-nonenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- o 9-decenilo.

10 Alquinilo representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado acetilénicamente insaturado con por regla general de dos a doce átomos de C tal como etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-propinilo, 1-pentinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 4-pentinilo, 3-metil-1-butinilo, 1-metil-2-butinilo, 1-metil-3-butinilo, 2-metil-3-butinilo, 1,1-dimetil-2-propinilo, 1-etil-2-propinilo, 1-hexinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, 5-hexinilo, 3-metil-1-pentinilo, 4-metil-1-pentinilo, 1-metil-2-pentinilo, 4-metil-2-pentinilo, 1-metil-3-pentinilo, 2-metil-3-pentinilo, 1-metil-4-pentinilo, 2-metil-4-pentinilo, 3-metil-4-pentinilo, 1,1-dimetil-2-butinilo, 1,1-dimetil-3-butinilo, 1,2-dimetil-3-butinilo, 2,2-dimetil-3-butinilo, 3,3-dimetil-1-butinilo, 1-etil-2-butinilo, 1-etil-3-butinilo, 1-etil-1-metil-2-propinilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-heptinilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-octinilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- o 8-noninilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- o 9-decinilo.

15 Cicloalquilo representa un resto de hidrocarburo mono- o bicíclico con, por regla general, de tres a ocho átomos de C tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, biciclo[3.3.0]octilo, biciclo[2.2.1]heptilo y biciclo[3.2.1]octilo.

20 Cicloalquil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> representa un resto alquilo con uno a cuatro átomos de carbono que porta un resto cicloalquilo, tal como se define anteriormente, con preferentemente de tres a ocho átomos de C.

Fenil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> representa un resto alquilo con uno a cuatro átomos de C que porta un resto fenilo, por ejemplo bencilo, 1-feniletilo y 2-feniletilo.

25 Fenoxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> representa un resto alquilo con uno a cuatro átomos de C que porta un resto fenoxilo como sustituyente. Por consiguiente benciloxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> significa un resto alquilo con uno a cuatro átomos de C que porta un resto benciloxilo.

30 Alcoxilo representa un resto alquilo unido a través de un oxígeno con uno a diez y en particular uno a ocho átomos de carbono tal como metoxilo, etoxilo, propoxilo, 1-metiletoxilo, butoxilo, 1-metilpropoxilo, 2-metilpropoxilo, 1,1-dimiletoxilo, pentoxilo, 1-metilbutoxilo, 2-metilbutoxilo, 3-metilbutoxilo, 2,2-dimetilpropoxilo, 1-etilpropoxilo, hexiloxilo, 1,1-dimetilpropoxilo, 1,2-dimetilpropoxilo, 1-metilpentiloxilo, 2-metilpentiloxilo, 3-metilpentiloxilo, 4-metilpentiloxilo, 1,1-dimetilbutoxilo, 1,2-dimetilbutoxilo, 1,3-dimetilbutoxilo, 2,2-dimetilbutoxilo, 2,3-dimetilbutoxilo, 3,3-dimetilbutoxilo, 1-etilbutoxilo, 2-etilbutoxilo, 1,1,2-trimetilpropoxilo, 1,2,2-trimetilpropoxilo, 1-etil-1-metilpropoxilo, 1-etil-2-metilpropoxilo e isómeros de los mismos, 2-etilhexiloxilo, 3,5,5-trimetilhexiloxilo, 3,5-dimetilhexiloxilo, n-heptiloxilo, 1-metilheptiloxilo, 2-metilheptiloxilo, 2-etilheptiloxilo, 2-propilheptiloxilo, n-octiloxilo, 1-metiloctiloxilo, 2-metiloctiloxilo, n-noniloxilo, 1-metilnoniloxilo, 2-metilnoniloxilo y n-deciloxilo.

35 Alquilio representa correspondientemente un resto alquilo lineal o ramificado con, por regla general, uno a diez átomos de C, que está unido a través de un átomo de azufre.

Alquilamino representa un resto alquilo lineal o ramificado con uno a ocho átomos de C que está unido a través de un grupo NH. Por consiguiente dialquil-amino representa un grupo NR<sub>2</sub>, en el que R puede ser igual o diferente y representa alquilo lineal o ramificado con, por regla general, uno a diez átomos de C.

40 Alcoxialquilo representa un resto alquilo con, por regla general, uno a cuatro átomos de C, que porta un resto alcoxilo, tal como se define anteriormente, por ejemplo representa metoximetilo, etoximetilo, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, n-butoximetilo, -CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, metoxietilo, etoxietilo, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, n-butoxietilo, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 1-metilbutoximetilo, 2-metilbutoximetilo, 3-metilbutoximetilo, 2,2-dimetilpropoximetilo, 1-etilpropoximetilo, hexiloximetilo, 1,1-dimetilpropoximetilo, 1,2-dimetilpropoximetilo, 1-metilpentiloximetilo, 2-metilpentiloximetilo, 3-metilpentiloximetilo, 4-metilpentiloximetilo, 1,1-dimetilbutoximetilo, 1,2-dimetilbutoximetilo, 1,3-dimetilbutoximetilo, 2,2-dimetilbutoximetilo, 2,3-dimetilbutoximetilo, 3,3-dimetilbutoximetilo, 1-etilbutoximetilo, 2-etilbutoximetilo, 1,1,2-trimetilpropoximetilo, 1,2,2-trimetilpropoximetilo, 1-etil-1-metilpropoximetilo, 1-etil-2-metilpropoximetilo e isómeros de los mismos, 2-etilhexiloximetilo, 3,5,5-trimetilhexiloximetilo, 3,5-dimetilhexiloximetilo, n-heptiloximetilo, 1-metilheptiloximetilo, 2-metilheptiloximetilo, 2-etilheptiloximetilo, 2-propilheptiloximetilo, n-octiloximetilo, 1-metiloctiloximetilo, 2-metiloctiloximetilo, n-noniloximetilo, 1-metilnoniloximetilo, 2-metilnoniloximetilo, n-deciloximetilo, 1-(1-metilbutoxi)etilo, 1-(2-metilbutoxi)etilo, 1-(3-metilbutoxi)etilo, 1-(2,2-dimetilpropoxi)etilo, 1-(1-etilpropoxi)etilo, 1-(hexiloxi)etilo, 1-(1,1-dimetilpropoxi) etilo, 1-(1,2-dimetilpropoxi)etilo, 1-(1-metilpentiloxi)etilo, 1-(2-metilpentiloxi)etilo, 1-(3-metilpentiloxi) etilo, 1-(4-metilpentiloxi)etilo, 1-(1,1-dimetilbutoxi)etilo, 1-(1,2-dimetilbutoxi)etilo, 1-(3,3-dimetilbutoxi) etilo, 1-(2,2-dimetilbutoxi)etilo, 1-(2,3-dimetilbutoxi)etilo, 1-(3,3-dimetilbutoxi)etilo, 1-(1-etilbutoxi) etilo, 1-(2-etilbutoxi)etilo, 1-(2-etilhexiloxi)etilo, 1-(3,5,5-trimetilhexiloxi)etilo, 1-(3,5-dimetilhexiloxi)etilo, 1-(n-heptiloxi)etilo, 1-(1-metilheptiloxi)etilo, 1-(2-propilheptiloxi)etilo, 1-(n-octiloxi)etilo, 1-(1-metiloctiloxi)etilo, 1-(2-metiloctiloxi)etilo, 1-(n-noniloxi)etilo, 1-(1-metilnoniloxi)etilo, 1-(2-metilnoniloxi)etilo, 1-(n-deciloxi)etilo, 2-(1-metilbutoxi)etilo, 2-(2-

metilbutoxi)etilo, 2-(3-metilbutoxi)etilo, 2-(2,2-dimetilpropoxi)etilo, 2-(1-etilpropoxi)etilo, 2-(hexiloxi)etilo, 2-(1,1-dimetilpropoxi)etilo, 2-(1,2-dimetilpropoxi)etilo, 2-(1-metilpentiloxi) etilo, 2-(2-metilpentiloxi)etilo, 2-(3-metilpentiloxi) etilo, 2-(4-metilpentiloxi)etilo, 2-(1,1-dimetilbutoxi)etilo, 2-1,2-dimetilbutoxi)etilo, 2-(,3-dimetilbutoxi)etilo, 2-(2,2-dimetilbutoxi)etilo, 2-(2,3-dimetilbutoxi)etilo, 2-(3,3-dimetilbutoxi)etilo, 2-(1-etilbutoxi)etilo, 2-(2-etilbutoxi)etilo, 2-(2-etilhexiloxi)etilo, 2-(3,5,5-trimetilhexiloxi)etilo, 2-(3,5-dimetilhexiloxi)etilo, 2-(n-heptiloxi)etilo, 2-(1-metilheptiloxi)etilo, 2-(2-propilheptiloxi)etilo, 2-(n-octiloxi)etilo, 2-(1-metiloctiloxi)etilo, 2-(2-metiloctiloxi)etilo, 2-(n-noniloxi)etilo, 2-(1-metilnoniloxi)etilo, 2-(2-metilnoniloxi)etilo y 2-(n-deciloxi)etilo.

Alcoxilcoxilo representa un resto alcoxilo con, por regla general, uno a cuatro átomos de C, que porta un resto alcoxilo, tal como se define anteriormente, por ejemplo representa metoximetoxilo, etoximetoxilo,  $-\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OCH}_2\text{-OCH}(\text{CH}_3)_2$ , n-butoximetoxilo,  $-\text{OCH}_2\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OCH}_2\text{-OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{OCH}_2\text{-OC}(\text{CH}_3)_2$ , metoxietoxilo, etoxietoxilo,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ , n-butoxietoxilo,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$  o  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{-OC}(\text{CH}_3)_2$ , etc.

Perfluoroalquilo representa un resto alquilo con, por regla general, uno a cuatro átomos de C, en el que los átomos de hidrógeno están sustituidos por átomos de flúor. Ejemplos de perfluoroalquilo son en particular trifluorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, etc.

De acuerdo con la invención se añade en el caso de la reacción del nitrilo de fórmula II con el éster de ácido carboxílico de fórmula III al menos el 80 %, en particular al menos el 90 %, de manera especialmente preferente al menos el 95 % y en especial la cantidad total o al menos el 99 % del nitrilo de fórmula II a la reacción en las condiciones de reacción.

La expresión "en las condiciones de reacción" es conocida por el experto y significa que en el recipiente de reacción o en la zona de reacción en el que o en la que se lleva a cabo la reacción deseada reinan condiciones tales que la reacción deseada discurre con una velocidad de reacción suficiente. En el procedimiento de acuerdo con la invención esto significa que en el recipiente de reacción o en la zona de reacción en el que (o en la que) se lleva a cabo la reacción del nitrilo II con el éster III reinan temperaturas a las que en presencia del alcoholato de potasio puede ocurrir una reacción del nitrilo II con el éster de ácido carboxílico III con formación de la sal de potasio del compuesto I con una velocidad suficiente para la reacción.

El experto puede determinar las temperaturas necesarias para la reacción mediante experimentos rutinarios y se encuentran habitualmente en al menos 50 °C, en particular al menos 80 °C y de manera especialmente preferente en al menos 100 °C. Las temperaturas de reacción no superan por regla general 200 °C y se encuentran preferentemente en el intervalo de 80 a 180 °C y en especial en el intervalo de 110 a 150 °C.

La presión de reacción es de interés secundario para la reacción. Por regla general la reacción se realiza en reactores con compensación de presión con respecto a la presión del entorno, de modo que la reacción se realiza a la presión del entorno. Por motivos técnicos una reacción puede ser ventajosa también a presión ligeramente reducida, por ejemplo en el intervalo de 90 kPa (absoluta) a presión del entorno, o a presión ligeramente elevada, por ejemplo en el intervalo de presión del entorno a 3000 kPa (absoluta).

La adición de la cantidad deseada de nitrilo puede realizarse en una o varias porciones o de manera continua durante un periodo de tiempo más largo con velocidad de adición constante o variable. Con frecuencia se efectúa añadiendo la cantidad de nitrilo que se añade en el transcurso de la reacción durante un cierto periodo de tiempo, que por regla general se encuentra en el intervalo de cinco minutos a una hora y en particular en el intervalo de diez minutos a treinta minutos.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención ha resultado ser además ventajoso añadir la cantidad total, en particular al menos el 80 %, del éster de ácido carboxílico de fórmula III a la reacción en las condiciones de reacción. De acuerdo con una primera forma de realización preferida de la invención se añade al menos el 90 % y en particular al menos el 95 % y de manera especialmente preferente la cantidad total o al menos el 99 % del éster de ácido carboxílico de fórmula III en las condiciones de reacción. De acuerdo con una forma de realización así mismo preferida se disponen inicialmente del 1 al 20 % en peso y en particular del 5 al 15 % en peso del éster de ácido carboxílico en el recipiente de reacción y se añade en las condiciones de reacción la cantidad restante de éster de ácido carboxílico.

Siempre que se añada la cantidad principal del éster de ácido carboxílico de fórmula III en el transcurso de la reacción, la adición puede realizarse así mismo en una porción, en varias porciones o durante un periodo de tiempo más largo de manera continua con velocidad de adición constante o variable. Preferentemente la adición de la cantidad deseada de éster de ácido carboxílico III se realiza durante un cierto periodo de tiempo, que por regla general asciende a de cinco minutos a una hora y en particular de diez minutos a treinta minutos.

Preferentemente la reacción del nitrilo II con el éster de ácido carboxílico III tiene lugar en un disolvente inerte. Ejemplos de disolventes inertes adecuados son hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos tales como hexano, heptano, octano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano, hidrocarburos aromáticos, en particular compuestos alquilaromáticos tales como tolueno, xilenos, 1,2-, 1,3- y 1,4-dimetilbenceno y mezclas de los mismos, mesitileno, etilbenceno, isopropilbenceno (cumeno), 1,2-, 1,3- y 1,4-metilisopropilbenceno (cimeno) y mezclas de los mismos,

1,3- y 1,4-diisopropilbenceno y mezclas de los mismos, 1,2-, 1,3- y 1,4-dietilbenceno y mezclas de los mismos, además dialquiléteres y éteres alicíclicos tales como di-n-propiléter, diisopropiléter, metil-terc-butiléter, etil-terc-butiléter, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, dietilenglicoldimetiléter, trietilenglicoldimetiléter, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dioxano y tetrahidropirano. Son también adecuadas mezclas de los disolventes inertes mencionados anteriormente.

Disolventes inertes preferidos son los compuestos alquilaromáticos mencionados anteriormente y mezclas de los mismos con disolventes inertes distintos de los mismos, por ejemplo con hidrocarburos alifáticos y alicíclicos o los éteres mencionados anteriormente. Preferentemente el disolvente inerte comprende hasta al menos el 80 % en peso y en particular al menos 90 % en peso, con respecto a la cantidad total de disolvente inerte, uno o varios compuestos alquilaromáticos o una mezcla de al menos un compuesto alquilaromático con uno o varios hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos. De manera muy especialmente preferente el disolvente inerte comprende hasta al menos el 80 % en peso y en particular hasta al menos el 90 % en peso de compuestos alquilaromáticos, en particular xileno o mesitileno. Preferentemente, el disolvente o la mezcla de disolventes presentan un punto de ebullición en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente.

La cantidad de disolvente se selecciona por regla general de modo que la cantidad total de sustancias utilizadas (es decir, la concentración total de compuestos II, III y alcoholato de potasio) se encuentre en el intervalo del 20 al 80 % en peso, en particular en el intervalo del 30 al 70 % en peso, con respecto a la cantidad total de sustancias utilizadas y disolvente.

De acuerdo con la invención la reacción se realiza en presencia de un alcoholato de potasio. El alcoholato de potasio sirve a este respecto como base. Dado el caso pueden añadirse también pequeñas cantidades de otras bases a la reacción. Por regla general el alcoholato de potasio constituye al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso y en particular al menos el 90 % en peso de la base utilizada. Alcoholatos de potasio adecuados son en particular las sales de potasio de alcoholes  $C_1-C_6$  tales como metanolato de potasio, etanolato de potasio, propanolato de potasio, n-butanolato de potasio, terc-butanolato de potasio, 2-butanolato de potasio y (2-metil-2-butanolato) de potasio. Los alcoholatos de potasio pueden utilizarse también en forma de mezclas. Bases adicionales adecuadas son en particular sales de sodio y de potasio de ácidos débiles, tales como hidróxido de sodio y de potasio, carbonato de sodio y de potasio, alcoholatos de sodio, en particular las sales de sodio de alcoholes  $C_1-C_6$  y similares, pero también hidruro de sodio e hidruro de potasio. Preferentemente el alcoholato de potasio constituye al menos el 95 %, en particular al menos el 98 %, con respecto a la cantidad total de base utilizada. Pequeñas cantidades de hidróxido de potasio, que resultan de la hidrólisis del alcoholato de potasio, no perturban en general. Preferentemente su porcentaje no asciende a más del 3 % en peso y en particular no más del 1,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de base. La cantidad de alcoholato de potasio utilizado asciende preferentemente al menos a 0,9 moles, en particular al menos 1 mol y de manera especialmente preferente al menos 1,1 moles por mol de nitrilo de fórmula II. Dado que mayores cantidades de base no repercuten por regla general de manera desventajosa para la reacción, la cantidad de alcoholato de potasio puede ascender también a 2,5, 3 o 4 moles o más, con respecto a un mol del nitrilo II. Preferentemente la relación molar de alcoholato de potasio con respecto a la cantidad total de nitrilo de fórmula II se encuentra en el intervalo de 1,1 : 1 a 4 : 1, en particular de 2 : 1 a 4 : 1.

Para la reacción ha resultado además ser ventajoso que el disolvente orgánico utilizado para la reacción contenga pequeñas cantidades de un alcohol  $C_1-C_4$ . La cantidad de alcohol  $C_1-C_4$  no asciende por regla general a más del 50 % en moles y en particular no más del 20 % en moles y se encuentra por ejemplo en el intervalo del 1 al 50 % en moles o del 1 al 20 % en moles, con respecto a la cantidad total del éster de fórmula III utilizado en la reacción. A este respecto ha resultado ser ventajoso que esta cantidad de alcohol se disponga inicialmente en el recipiente de reacción.

La relación en moles de nitrilo de fórmula II con respecto a éster de fórmula III se encuentra normalmente en el intervalo de 1 : 3 a 1,5 : 1, preferentemente en el intervalo de 1 : 2 a 1 : 1 y en particular en el intervalo de 1 : 1,1 a 1 : 1,5.

La realización de la reacción se efectúa en los recipientes de reacción habituales para ello, que están dotados por regla general de medios habituales para el mezclado de los reactivos, por ejemplo agitadores, medios para la adición de los reactivos de fórmulas II y III, medios para el control de la temperatura de reacción y de la presión de reacción y similares. La reacción puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua, es decir, por porciones, prefiriéndose esto último.

En la realización de la reacción por porciones se trabaja habitualmente en una marmita de reacción, que está dotada de medio para la adición del nitrilo de fórmula II y del éster de fórmula III y medios adecuados para el mezclado de los reactivos, por ejemplo agitadores. La reacción puede llevarse a cabo a la presión del entorno o a presión elevada. Por regla general en el caso de la realización por porciones de la reacción se procede disponiendo inicialmente una cantidad parcial o la cantidad total del alcoholato de potasio, preferentemente al menos el 80 %, con respecto a la cantidad total de alcoholato de potasio, dado el caso con una cantidad parcial o la cantidad total de disolvente inerte y dado el caso una cantidad parcial del éster de fórmula III con hasta el 20 % del nitrilo de fórmula II y dado el caso el alcohol  $C_1-C_4$  en el recipiente de reacción. A continuación se calienta la mezcla así obtenida hasta

la temperatura de reacción y se comienza entonces con la adición de la cantidad restante de alcoholato de potasio y la cantidad restante de disolvente inerte. Preferentemente se disponen inicialmente el alcoholato y el disolvente inerte, siempre que se desee, completamente en el reactor. La cantidad parcial o en particular la cantidad principal del éster de fórmula III se añade en las condiciones de reacción y se realiza en paralelo a la adición del nitrilo II, es decir, el inicio y el final de la adición del éster III no se desvía o sólo algunos minutos del inicio o del final de la adición del nitrilo de fórmula II (con frecuencia no más de 5 min, en particular no más de 2 min). En particular se empieza al mismo tiempo ( $< \pm 2$  min.) con la adición del nitrilo II y del éster III y finaliza la adición igualmente al mismo tiempo ( $< \pm 2$  min.). Por regla general, a la finalización de la adición del nitrilo II y del éster III le sigue aún una fase de reacción posterior, en la que la mezcla de reacción se mantiene durante un cierto periodo de tiempo a la temperatura de reacción. Este periodo de tiempo asciende por regla general al menos a treinta minutos y por regla general no supera 24 horas. En particular se encuentra en el intervalo de 1 a 12 horas y en especial en el intervalo de 2 a 8 horas.

Tras la finalización de la reacción la mezcla de reacción puede procesarse de manera habitual y, siempre que sea necesario, aislarse el  $\beta$ -cetonitrilo de fórmula I.

Para el procesamiento de la mezcla de reacción se neutralizará por regla general en primer lugar la sal de potasio formada del  $\beta$ -cetonitrilo de fórmula general I y el alcoholato dado el caso presente. Para ello se mezcla la mezcla de reacción con agua o un ácido acuoso, por ejemplo con un ácido clorhídrico acuoso o un ácido sulfúrico acuoso. Preferentemente el mezclado se realiza con control de pH, no debiendo quedar el valor de pH por debajo de un valor de preferentemente pH = 2 y en particular un valor de pH = 3. Para ello se procede por ejemplo introduciendo un ácido acuoso diluido en la mezcla de reacción en una cantidad hasta que el valor de pH de la fase acuosa obtenida se encuentra en el intervalo de pH 2 a 9 y en particular en el intervalo de pH 3 a 8. Como alternativa puede procederse introduciendo la mezcla de reacción en agua o en un ácido acuoso y dado el caso mediante la adición de ácido se regula posteriormente el valor de pH de la fase acuosa a un valor de pH en el intervalo de pH 2 a 9 y en particular de pH 3 a 8. La fase orgánica contiene entonces el  $\beta$ -cetonitrilo de fórmula I deseado, dado el caso disuelto en un disolvente orgánico.

El  $\beta$ -cetonitrilo de fórmula I puede aislarse de la fase orgánica, dado el caso después de secar, de manera habitual, por ejemplo mediante separación por destilación del disolvente orgánico. El  $\beta$ -cetonitrilo restante puede entonces someterse a una purificación. Sin embargo, se ha mostrado que en las condiciones de reacción de acuerdo con la invención, el  $\beta$ -cetonitrilo de fórmula I se produce con una pureza que por regla general es suficiente para reacciones adicionales. Con frecuencia puede prescindirse incluso de una eliminación del disolvente orgánico.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular para la preparación de  $\beta$ -cetonitrilos de fórmula general I en la que  $R^1$  representa un sustituyente que porta al menos cuatro átomos de C. En particular  $R^1$  en las fórmulas I y II representa alquilo  $C_4$ - $C_{12}$ , alqueno  $C_3$ - $C_{12}$ , bencilo, cicloalquilo  $C_5$ - $C_8$  o alcoxi  $C_1$ - $C_{10}$ -alquilo- $C_1$ - $C_6$ . De manera especialmente preferente  $R^1$  representa alquilo  $C_6$ - $C_{12}$ . Así mismo preferentemente  $R^1$  representa alqueno  $C_3$ - $C_{12}$ .

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para la preparación de  $\beta$ -cetonitrilos de fórmula general I en la que  $R^2$  representa alquilo  $C_1$ - $C_8$  y en especial alquilo  $C_1$ - $C_4$ .

Ejemplos de  $\beta$ -cetonitrilos de fórmula I adecuados son los compuestos de fórmula general I indicados en la tabla 1, en la que  $R^1$  y  $R^2$  presentan en cada caso los significados indicados en las filas de la tabla:

40

Tabla 1:

	$R^1$	$R^2$
I-1	$CH_2-C_6H_5$	$CH_3$
I-2	$CH_2CH_2CH_3$	$CH_3$
I-3	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3$
I-4	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3$
I-5	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3$
I-6	$CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	$CH_3$
I-7	$CH_2CH(CH_2CH_3)_2$	$CH_3$
I-8	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3$
I-9	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3$
I-10	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3$
I-11	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3$
I-12	$CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	$CH_3$
I-13	$CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$	$CH_3$

(continuación)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
I-14	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-15	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-16	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-17	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-18	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-19	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-20	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-21	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-22	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-23	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
I-24	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-25	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-26	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-27	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-28	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
I-29	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-30	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
I-31	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-32	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
I-33	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
I-34	ciclo-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
I-35	ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>
I-36	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-37	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-38	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-39	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-40	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-41	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-42	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-43	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-44	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-45	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-46	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-47	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-48	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-49	ciclo-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-50	ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-51	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-52	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-53	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-54	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-55	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-56	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-57	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-58	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-59	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>



ES 2 447 891 T3

(continuación)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
I-60	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-61	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-62	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-63	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-64	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-65	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-66	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-67	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-68	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-69	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-70	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-71	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-72	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-73	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-74	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-75	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-76	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-77	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-78	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-79	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-80	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-81	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-82	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-83	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-84	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-85	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-86	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-87	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-88	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-89	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-90	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-91	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-92	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-93	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-94	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-95	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-96	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-97	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-98	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-99	CH <sub>2</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-100	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-101	CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-102	CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-103	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-104	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-105	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-106	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

ES 2 447 891 T3

(continuación)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
I-107	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-108	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-109	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-110	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-111	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-112	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-113	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-114	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-115	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-116	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-117	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-118	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-119	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-120	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-121	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-122	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-123	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-124	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-125	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-126	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-127	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-128	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-129	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-130	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-131	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-132	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-133	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-134	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-135	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-136	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-137	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-138	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-139	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-140	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-141	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-142	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-143	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-144	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-145	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-146	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-147	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-148	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-149	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-150	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-151	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-152	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-153	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *

(continuación)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
I-154	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-155	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-156	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-157	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-158	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-159	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-160	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-161	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-162	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-163	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-164	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-165	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-166	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-167	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-168	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-169	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-170	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-171	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-172	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-173	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-174	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-175	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-176	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-177	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-178	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-179	CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
I-180	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
I-181	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
I-182	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
I-183	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
I-184	CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
I-185	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
I-186	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
I-187	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
I-188	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
I-189	CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
I-190	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
I-191	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
I-192	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
I-193	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
I-194	CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
I-195	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
I-196	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
I-197	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
I-198	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
I-199	CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
I-200	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>

(continuación)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
I-201	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
I-202	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
I-203	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
I-204	CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *
I-205	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *
I-206	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *
I-207	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *
I-208	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *
I-209	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-210	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-211	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-212	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-213	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *
I-214	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *
I-215	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-216	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-217	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
I-218	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> *
I-219	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-220	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-221	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *
I-222	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
I-223	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
I-224	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
I-225	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
I-226	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
I-227	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *
*) ejemplo no según la invención		

Como ejemplos de nitrilos de fórmula II adecuados han de mencionarse aquellos compuestos en los que R<sup>1</sup> presenta uno de los significados indicados en las filas I-1 a I-35. Como ejemplos de nitrilos de fórmula II adecuados han de mencionarse aquellos compuestos en los que R<sup>1</sup> presenta uno de los significados indicados en las líneas I-109 a I-126, I-180 y I-217.

- 5 Para el procedimiento de acuerdo con la invención ha resultado ser especialmente ventajoso que R<sup>3</sup> en la fórmula III represente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. En particular R<sup>3</sup> en la fórmula III representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de manera especialmente preferente representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal y en especial representa metilo o etilo.

Ejemplos de ésteres de ácido carboxílico de fórmula III adecuados son compuestos III-1 a III-30 indicados en la tabla 2, en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> presentan en cada caso los significados indicados en una fila de la tabla:

10

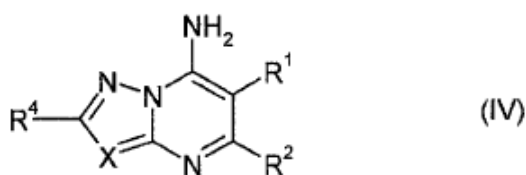
Tabla 2

	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
III-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
III-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
III-3	CF <sub>3</sub> *	CH <sub>3</sub>
III-4	CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> *	CH <sub>3</sub>
III-5	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
III-6	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
III-7	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
III-8	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

(continuación)

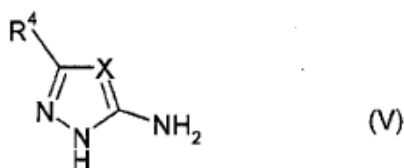
	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
III-9	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
III-10	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
III-11	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>3</sub>
III-12	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
III-13	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	CH <sub>3</sub>
III-14	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	CH <sub>3</sub>
III-15	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
III-16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-18	CF <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-19	CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-20	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-21	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-22	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-23	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-24	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-25	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-26	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-27	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-28	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-29	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-30	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
*) ejemplo no según la invención		

Los β-cetonitrilos que pueden obtenerse de acuerdo con la invención puede utilizarse de manera especialmente ventajosa para la preparación de 7-aminoazolopirimidinas de fórmula general IV.



- 5 En la fórmula IV, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen los significados mencionados anteriormente. R<sup>4</sup> representa hidrógeno, NH<sub>2</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. X representa N o un grupo C-R<sup>5</sup>, en el que R<sup>5</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención X representa N. De acuerdo con otra forma de realización preferida de la invención X representa CH.

- 10 La preparación de las 7-aminoazolopirimidinas de fórmula general IV puede realizarse en analogía a procedimientos conocidos del estado de la técnica, tal como se describe por ejemplo en el documento EP-A 141317 y el documento WO2006/087325, por ejemplo mediante reacción de β-cetonitrilos de fórmula general I con un compuesto de aminoazol de fórmula V



en la que R<sup>4</sup> y X presentan los significados mencionados anteriormente, o un tautómero de V.

Correspondientemente la presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de 7-aminoazolopirimidinas de fórmula general IV, que comprende las siguientes etapas de procedimiento:

a) preparación de un  $\beta$ -cetonitrilo de fórmula general I de acuerdo con el procedimiento descrito en el presente documento y

5 b) reacción del  $\beta$ -cetonitrilo de fórmula I con un compuesto de aminoazol de fórmula V o un tautómero del mismo de manera en sí conocida, obteniéndose la azolopirimidina de fórmula IV.

La reacción del  $\beta$ -cetonitrilo de fórmula I con el compuesto de aminoazol de fórmula V o con su tautómero se realiza preferentemente en presencia de un ácido. Como ácidos son adecuados en principio ácidos carboxílicos pero también ácidos sulfónicos orgánicos. En el caso de los ácidos sulfónicos se utilizan normalmente cantidades catalíticas que oscilan habitualmente en el intervalo del 1 al 40 % en moles, con respecto a un mol de aminoazol de fórmula V. En el caso de los ácidos carboxílicos estos pueden funcionar también como disolvente.

Ejemplos de ácidos sulfónicos orgánicos adecuados son ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido 2,3-dimetilbencenosulfónico, ácido 3,4-dimetilbencenosulfónico y ácido p-toluenosulfónico. Ácidos carboxílicos orgánicos adecuados son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido 2-metilpropiónico, ácido benzoico y mezclas de los mismos.

Preferentemente la reacción se realiza en un disolventes orgánico inerte. Se prefieren aquellos disolventes orgánicos en los que las sustancias utilizadas son al menos parcial o completamente solubles. Ejemplos de disolventes adecuados son en particular alcoholes  $C_1-C_4$  tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, los éteres acíclicos y alicíclicos mencionados anteriormente, hidrocarburos aromáticos, en particular compuestos alquilaromáticos tal como se mencionó anteriormente así como compuestos haloaromáticos, por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno, además glicoles y glicol-monoalquil éter, dietilenglicol y sus monoalquil éteres, amidas y lactamas, en particular N,N-di-alquil  $C_1-C_4$ -amidas de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 4 átomos de C tales como dimetilformamida, dietilformamida, dibutilformamida, N,N-dimetilacetamida, los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente y mezclas de estos disolventes así como mezclas de estos disolventes con agua. En una forma de realización preferida el disolvente inerte se compone hasta al menos el 80 % en peso y en particular hasta al menos el 90 % en peso por disolventes aromáticos, en particular por compuestos alquilaromáticos.

La reacción de IV con I se realiza preferentemente a temperaturas en el intervalo de 80 a 250 °C, en particular en el intervalo de 120 a 220 °C y en especial en el intervalo de 150 a 190 °C.

30 De manera ventajosa, durante la reacción se procede eliminando el agua formada durante la reacción, dado el caso se separa por destilación, por ejemplo como azeótropo con el disolvente utilizado.

En una forma de realización preferida de la invención se utilizan aquellos aminoazoles V en los que X representa N. En otra forma de realización así mismo preferida se utilizan aminoazoles de fórmula V en la que X representa CH. En las fórmulas IV y V  $R^4$  representa preferentemente hidrógeno.

35 Ejemplos de aminoazoles preferidos V son 3-amino-2H-1,2,4-triazol y sus tautómeros 3-amino-1H-1,2,4-triazol y 3-amino-4H-1,3,4-triazol así como 3-amino-1H-pirazol y su tautómero 3-amino-2H-piraxol.

De acuerdo con una forma de realización preferida la etapa b) se realiza inmediatamente a continuación de la etapa a), sin que sea necesario un aislamiento del  $\beta$ -cetonitrilo. En particular en la etapa b) del procedimiento se utiliza una disolución del  $\beta$ -cetonitrilo I en un disolvente orgánico inerte, que se obtuvo tras la neutralización de la sal de potasio formada en la etapa a) del  $\beta$ -cetonitrilo de fórmula I. En particular se trata de una disolución en un disolvente inerte que se compone hasta al menos el 80 % en peso y en particular al menos el 90 % en peso de uno o varios compuestos alquilaromáticos.

La reacción del aminoazol IV o su tautómero pueden realizarse tanto por porciones como de manera continua. Habitualmente se realiza por porciones. Para ello se procede por regla general disponiendo inicialmente el aminoazol IV y el  $\beta$ -cetonitrilo en un recipiente de reacción dado el caso junto con disolvente y dado el caso ácido y se calienta la mezcla hasta la temperatura de reacción. Dado el caso se destila a este respecto una parte del disolvente junto con el agua de reacción formada. Como recipientes de reacción se tienen en cuenta los reactores mencionados para la etapa a), que dado el caso pueden estar dotados también de dispositivos para separar por destilación disolventes.

50 A partir de la mezcla de reacción así obtenida puede obtenerse el compuesto IV de manera habitual, por ejemplo mediante un procesamiento acuoso, dado el caso seguido de una cristalización para la purificación o mediante eliminación del disolvente y posterior recristalización del producto.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención.

**Ejemplo de comparación 1** (Ejemplo 1 0 del documento US2004/0171863)

En un autoclave de acero con un volumen de reacción de 250 ml se dispusieron inicialmente 10,88 g de metilato de sodio (0,20 moles), 41,70 g (0,60 moles) de n-butironitrilo y 30,14 g (0,43 moles) de acetato de n-butilo a temperatura ambiente. Se lavó el autoclave con nitrógeno, se cerró el autoclave y se calentó dos horas hasta 150 °C. El sólido obtenido después de enfriar se separó por filtración y se secó. Se obtuvieron de esta manera 16,9 g de 3-cianobutan-2-ona en forma de su sal de sodio (producto bruto).

Se añadieron 16,7 g del producto bruto al recipiente de reacción. A continuación se añadieron 20 ml de agua desionizada y 50 ml de acetato de etilo y se agitó. Después se acidificó con, en total, 11 ml de ácido clorhídrico concentrado. El valor de pH de la fase acuosa ascendía después a pH 5. La fase orgánica se separó y se secó sobre sulfato de magnesio. Después de la filtración se concentró la disolución orgánica con evaporador rotatorio hasta sequedad. Se obtuvieron de esta manera 9,00 g de un líquido transparente de color naranja, que según el cromatograma de gases se componía hasta el 88,8 % por 3-cianopentanona. Esto corresponde a un rendimiento absoluto de 7,99 g o el 27,7 %, con respecto a acetato de n-butilo utilizado.

**Ejemplo de comparación 2**

En un autoclave de acero con un volumen de reacción de 250 ml se dispusieron inicialmente 7,34 g de metilato de sodio, 48,5 g de xileno, 64 g (0,40 moles) de decanonitrilo y 17,9 g (0,17 moles) de éster etílico de ácido propiónico. El autoclave se lavó con nitrógeno, se cerró y a continuación se calentó dos horas hasta 150 °C. La sal de sodio obtenida después de enfriar se separó por filtración y se secó. Se obtuvieron de esta manera 38,8 g de producto bruto seco, que mezcló en un matraz de vidrio cargado con 27,00 g de agua desionizada y 60,84 g de acetato de etilo. A continuación se acidificó con 14,50 ml de ácido clorhídrico concentrado. El valor de pH de la fase acuosa después de la adición de ácido clorhídrico se encontraba a pH 4,5. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y a continuación se concentró en evaporador rotatorio hasta sequedad. Se obtuvieron de esta manera 62,80 g de un producto bruto, que según el cromatograma de gases se componía hasta el 78,2 % por nitrilo sin reaccionar y hasta el 11,27 % por el producto deseado.

**Ejemplos de acuerdo con la invención****Ejemplo 1:** 2-(2-Metoxiacetil)-decanonitrilo (no de acuerdo con la invención)

En un recipiente agitado con refrigerador de reflujo y embudo de decantación se dispusieron inicialmente 199,96 g de metilato de potasio sólido y se mezclaron con 318 g de o-xileno. Se añadieron 15 g más de etanol y se calentó la suspensión a reflujo. Entonces se añadió a través del embudo de decantación una mezcla de 170 g de decanonitrilo y 180,8 g de éster etílico de ácido metoxiacético en el plazo de 10 min. Después de finalizar la adición se agitó 6 h más posteriormente y se enfrió entonces hasta 105 °C. Ahora se añadieron 373 g de agua y se ajustó la mezcla mediante adición de aproximadamente 388 g de ácido clorhídrico al 20 % a un valor de pH de 4. Se templó hasta 70 °C y se separó la fase acuosa (inferior). La fase orgánica se lavó de nuevo con 186 g de agua. Después de separar la fase acuosa se concentró la fase orgánica para la separación del agua hasta la mitad. Quedaron 235,5 g de una disolución de color amarillo pálido con un contenido en producto valioso del 62 % a/a (CG), que puede hacerse reaccionar de este modo adicionalmente. Para la purificación se destiló el compuesto a alto vacío, pasando el producto a de 120 a 134 °C/0,1 kPa.

RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,89 (t, 3H); 1,2-1,55 (m, 12H); 1,88 (m, 2H); 3,45 (s, 3H), 3,75 (dd, 1H); 4,20 (s, 2H).

**Ejemplo 2:** 2-Acetil-decanonitrilo

En un recipiente agitado con refrigerador de reflujo y embudo de decantación se dispusieron inicialmente 317 g de o-xileno, se mezclaron con 198,96 g de metilato de potasio sólido y se calentó a reflujo. Entonces se añadió a través del embudo de decantación una mezcla de 170 g de decanonitrilo y 133,9 g de éster etílico de ácido acético en el plazo de 10 min. Después de finalizar la adición se agitó 4 h más posteriormente y se enfrió entonces hasta 105 °C. Ahora se añadieron 372 g de agua y se ajustó la mezcla mediante adición de aproximadamente 470 g de ácido clorhídrico al 20 % a un valor de pH de 4,3. Se templó hasta 65 °C y se separó la fase acuosa (inferior). La fase orgánica se lavó de nuevo con 186 g de agua. Después de separar la fase acuosa se concentró la fase orgánica para la separación del agua hasta aproximadamente la mitad. Quedaron 211,7 g de una disolución de color amarillo claro con un contenido en producto valioso del 66,8 % a/a (CG), que puede hacerse reaccionar de este modo adicionalmente. Para la purificación se destiló el compuesto a alto vacío, pasando el producto a de 106 a 121 °C/0,1 kPa.

RMN de <sup>1</sup>H: 0,9 (t, 3H); 1,1-1,7 (m, 12H); 1,9 (m, 2H); 2,38 (s, 3H); 3,40 (dd, 1H).

**Ejemplo 3:** 2-Propionilpent-4-eno-nitrilo

En un reactor de doble camisa de 20 l con circuito de calefacción/refrigeración y refrigerante de reflujo se dispusieron inicialmente 3500 g de terc-butilato de potasio y se mezclaron con 6316 g de tetrahidrofurano. A una temperatura de como máximo 10 °C se bombeó ahora una mezcla de 1200 g de pentenonitrilo y 1651 g de éster etílico de ácido propiónico en el plazo de 75 min. Se agitó 3 h más a de 8 a 10 °C y entonces posteriormente durante la noche a 15 °C. Ahora se ajustó la mezcla mediante bombeo de 6316 g de ácido clorhídrico al 20 % a un valor de

pH de 3,8 aumentando la temperatura hasta 48 °C. Ahora se añadieron 2400 ml de agua y 4000 ml de o-xileno. La fase acuosa (inferior) se separó y la fase orgánica se lavó dos veces más con, en cada caso, 2400 ml de agua. Quedaron 14650 g de fase orgánica. Concentrar en evaporador rotatorio a 60 °C y 1 kPa proporcionó 1873 g de producto de color ámbar con un contenido del 87,4 % a/a (CG), que se hizo reaccionar adicionalmente.

5 RMN de <sup>1</sup>H: 1,12 (s, 3H); 2,52 (q) + 2,75 (m) (en total 4H); 3,50 (t, 1 H); 5,25 (m, 2H); 5,80 (m, 1 H).

**Ejemplo 4:** 2-Propionil-decanonitrilo

En un recipiente agitado con refrigerante de reflujo y embudo de decantación se dispusieron inicialmente 724 g de o-xileno, se mezclaron con 454,2 g de metilato de potasio sólido y se calentó a reflujo. A través del embudo de decantación se añadió ahora el 10 % de una mezcla de 392,0 g de decanonitrilo y 360,6 g de éster etílico de ácido propiónico en el plazo de 1 min y se agitó la mezcla madre durante 15 min. Entonces se añadió la cantidad restante de la mezcla en el plazo de 10 min. Después de finalizar la adición se agitó 4 h más a reflujo suave posteriormente y se enfrió entonces hasta 105 °C. La mezcla se vació sobre 848 g de agua en una segunda marmita y se ajustó mediante adición de aproximadamente 1020 g de ácido clorhídrico al 20 % a un valor de pH de 6. Se templó hasta 80 °C y se separó la fase acuosa (inferior). Quedaron 1316 g de una disolución de color amarillo claro con un contenido en producto valioso del 37,6 % a/a (CG), que puede hacerse reaccionar de este modo adicionalmente. Para la purificación se destiló el compuesto a alto vacío, pasando el producto a de 130 a 140 °C/0,1 kPa. RMN de <sup>1</sup>H: 0,9 (t, 3H); 1,11 (t, 3H), 1,2-1,4 (m, 10H); 1,4-1,55 (m, 2H); 1,8-2,0 (m, 2H); 2,75 (q, 2H), 3,40 (t, 1H).

Instrucciones generales A para la preparación de β-cetonitrilos de fórmula general I:

En un recipiente de reacción con agitador, refrigerante de reflujo y admisión de nitrógeno se disponen inicialmente 587 g (7,96 moles) de metilato de potasio, 940 g de orto-xileno y 25 g de etanol y se calienta a continuación bajo nitrógeno a reflujo (temperatura del baño 150 °C, temperatura interna 132 °C). A continuación se añaden a través de dos alimentaciones separadas empezando al mismo tiempo, en el plazo de 21 minutos, 3,23 moles de nitrilo de fórmula I y 4,4 moles de éster de fórmula II en el recipiente de reacción manteniendo la temperatura. A continuación se calienta cuatro horas más hasta reflujo y se enfría después hasta 105 °C. El contenido aún caliente del matraz de reacción se vacía en un recipiente de reacción que contiene 1190 g de agua. La mezcla obtenida se agita, a continuación se ajusta con 1350 g de ácido clorhídrico acuoso al 20 % en peso a pH 4-5 y se agita durante 15 min más. La fase acuosa se ajusta con ácido clorhídrico al 20 % en peso a pH 4 a 5 y entonces se agita durante 15 minutos. A continuación se separa la fase acuosa y se lava la fase orgánica con, en total, 1100 g de agua desionizada. La fase orgánica se concentra a continuación en evaporador rotatorio hasta aproximadamente el 75 % de su volumen inicial.

Para la purificación del compuesto se separa por filtración en primer lugar el disolvente a presión reducida. El residuo restante se rectifica entonces a alto vacío. Los compuestos de fórmula I se producen a este respecto como fracción principal en forma de aceites de incoloros a amarillo pálido. Como fracciones previas se obtiene la parte sin reaccionar de los reactantes, que pueden utilizarse adicionalmente.

35 De esta manera pueden prepararse los siguientes compuestos de fórmula I, siempre que no se indique lo contrario:

Ejemplo	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Rendimiento [%] <sup>1)</sup>
1	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	59,2
2	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	66,1
3	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	81,0
4	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	92,0
5	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
6	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
7	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	
8	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	
9	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	
10	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	
11	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	
12	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	
13	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
14	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
15	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
16	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
17	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
18	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	



(continuación)

Ejemplo	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Rendimiento [%] <sup>1)</sup>
19	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
20	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
21	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
22	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
23	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
24	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
25	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	
26	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	
27	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	
28	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
29	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	
30	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	
31	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
32	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
33	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
34	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
35	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	
36	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	
37	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
38	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> *	
39	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
40	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
41	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	
42	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	
43	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	
44	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	
45	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	
46	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	
47	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *	

<sup>1)</sup> con respecto al nitrilo II  
<sup>\*</sup>) ejemplo no según la invención

**Ejemplo 48: 5-Etil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina:**

5 En un recipiente de doble camisa de 2,5 l con condensador y separador de agua se dispusieron inicialmente 737 g de o-xileno y se mezclaron con 39,5 g de ácido clorosulfónico. Se añadieron 191,2 g de 3-amino-1,2,4-triazol y 1254 g de una disolución de 2-propionil-decanonitrilo (37,7 % en peso en o-xileno) y se calentó a reflujo. Se agitó durante 12 horas a reflujo y se separó a este respecto el agua de reacción generada mediante un separador de fases. Cuando ya no se separaba nada de agua, se enfrió hasta 140 °C y se añadieron 59,4 g de trietilamina. Con enfriamiento adicional se separó el producto en forma de cristales incoloros. A una temperatura de 105 °C se añadieron 152,8 g de metanol. Se enfrió adicionalmente hasta 20 °C y se separó el sólido generado. La torta del filtro se lavó con una mezcla de 850 g de metanol y 119 g de agua y entonces se secó a vacío. Se obtuvieron 525,5 g de cristales incoloros con un contenido del 98,3% a/a (HPLC). El compuesto del título se obtuvo como mezcla de dos modificaciones con puntos de fusión de 199 °C o 201 °C. Rendimiento: 83,0 %.

**Ejemplo 49: 6-Alil-5-etil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina**

15 En un recipiente de doble camisa de 20 l con refrigerante de reflujo y separador de agua se dispusieron inicialmente 14650 g de o-xileno y se mezclaron con 411 g de ácido clorosulfónico. Se añadieron 2074 g de 3-amino-1,2,4-triazol y 3690 g de una disolución de 2-propionilpent-4-eno-nitrilo (87,4 % en o-xileno) y se calentó a reflujo. Se agitó durante 14 horas a reflujo y se separó a este respecto el agua de reacción generada mediante un separador de fases. Cuando ya no se separaba nada de agua, se enfrió hasta 130 °C y se añadieron 634 g de trietilamina. Con el

enfriamiento adicional se separó el producto en forma de cristales incoloros. A una temperatura de 100 °C se añadieron 2350 g de isopropanol. Se enfrió adicionalmente hasta 20 °C y se separó el sólido generado. La torta del filtro se lavó con 1500 ml de una mezcla 1:1 de isopropanol y agua y entonces se secó a vacío. Se obtuvieron 4057 g de un polvo incoloro. Punto de fusión: 258 °C (descomposición), RMN de <sup>1</sup>H: 1,35 (t, 3H); 2,88 (q, 2H); 3,45 (d, 2H); 5,09 (d, 2H); 5,20 (d, 2H); 5,6 (s, ancho, 2H); 5,8-6,0 (m, 1 H); 8,30 (s, 1 H). Rendimiento: 84,0 %.

**Ejemplo 50:**

De manera análoga al ejemplo 48 se preparó 5-metoximetil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina partiendo de 2-(2-metoxi-acetil)-decanonitrilo. Se obtuvieron cristales incoloros con un punto de fusión de 181 a 182 °C. Rendimiento: 85,1 %.

**Ejemplo 51:**

De manera análoga al ejemplo 48 se preparó 5-metil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina partiendo de 2-acetildecanonitrilo. Se obtuvieron cristales incoloros. El compuesto del título se obtuvo como mezcla de dos modificaciones con puntos de fusión de 199 a 200 °C o de 216 a 217 °C. Rendimiento: 79,2 %.

Instrucciones generales B para la preparación de 7-aminoazolopirimidinas de fórmula general IV

**Variante 1:**

Una disolución de 97 mmoles de un cetonitrilo de acuerdo con las instrucciones A se disuelve en 60 ml de mesitileno y junto con 8,1 g (97 mmoles) de 3-amino-1,2,4-triazol (o 97 mmoles de 3-aminopirazol) y 3,8 g de ácido 4-toluenosulfónico se calienta durante tres horas hasta 180 °C, separándose por destilación algo de disolvente y el agua de reacción. Entonces se separa por destilación completamente el disolvente y se suspende el residuo con cloruro de metileno. Después de lavar con disolución acuosa, saturada, de NaHCO<sub>3</sub> y agua se seca la fase orgánica, se libera del disolvente y se digiere el residuo con dietiléter. Los compuestos de fórmula IV permanecen como cristales de incoloros a amarillo pálido o como aceites de incoloros a amarillo pálido.

**Variante 2:**

60 ml de o-xileno se mezclan a temperatura ambiente con óleum (18,4 mmoles de SO<sub>3</sub>) y a continuación junto con 97 mmoles de un cetonitrilo de acuerdo con las instrucciones A, 8,1 g (97 mmoles) de 3-amino-1,2,4-triazol (o 97 mmoles de 3-aminopirazol) y 3,8 g de ácido 4-toluenosulfónico se calienta durante ocho horas a reflujo y a este respecto se separa el agua de reacción. Entonces se separa por destilación completamente el disolvente y se suspende el residuo con cloruro de metileno. Después de lavar con disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y agua se seca la fase orgánica, se libera del disolvente y se digiere el residuo con dietiléter. Los compuestos de fórmula IV permanecen como cristales de incoloros a amarillo pálido o como aceites de incoloros a amarillo pálido.

Variante 3: 60 ml de o-xileno se mezclan a temperatura ambiente con 2,14 g (18,4 mmoles) de ácido clorosulfónico y a continuación junto con 97 mmoles de un cetonitrilo de acuerdo con las instrucciones A, 8,1 g (97 mmoles) de 3-amino-1,2,4-triazol (o 97 mmoles de 3-aminopirazol) y 3,8 g de ácido 4-toluenosulfónico se calentó durante diez horas a reflujo y se eliminó el agua de reacción generada. La mezcla madre se enfrió entonces durante un periodo de tiempo de 10 h hasta 20 °C. La suspensión generada se separó por filtración y la torta del filtro se lavó a continuación con metanol y agua. Después de secar a vacío se obtuvieron los compuestos de fórmula IV como cristales de color incoloro a amarillo pálido o como aceites de color incoloro a amarillo pálido.

De esta manera pueden producirse los siguientes compuestos de fórmula IV, siempre que no se indique lo contrario:

Ejemplo	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	x	R <sup>4</sup>
52	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	H
53	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	H
54	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	H
55	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	H
56	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	H
57	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	H
58	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	H
59	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	H
60	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	H
61	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	H
62	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	H
63	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H

(continuación)

Ejemplo	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	x	R <sup>4</sup>
64	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
65	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
66	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
67	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
68	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
69	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
70	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
71	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
72	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
73	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
74	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	H
75	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	H
76	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	H
77	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	H
78	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	H
79	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
80	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
81	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
82	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
83	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
84	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
85	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
86	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
87	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
88	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
89	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
90	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
91	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
92	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
93	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
94	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
95	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
96	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
97	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
98	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
99	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
100	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
101	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
102	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	NH <sub>2</sub>
103	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
104	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
105	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
106	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
107	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
108	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	NH <sub>2</sub>
109	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH	H

ES 2 447 891 T3

(continuación)

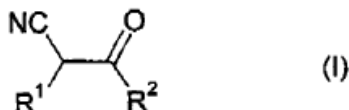
Ejemplo	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	x	R <sup>4</sup>
110	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH	H
111	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH	H
112	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH	H
113	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH	H
114	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH	H
115	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	CH	H
116	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	CH	H
117	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	CH	H
118	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	CH	H
119	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	CH	H
120	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> *	CH	H
121	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
122	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
123	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
124	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
125	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
126	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
127	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
128	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
129	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
130	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
131	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
132	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
133	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	CH	H
134	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	CH	H
135	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	CH	H
136	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	CH	H
137	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	CH	H
138	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	CH	H
139	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	N	H
140	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> *	N	H
141	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
142	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	N	H
143	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
144	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
145	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
146	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
147	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	N	H
148	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *	N	H
149	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH	H
150	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> *	CH	H
151	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
152	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
153	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> *	CH	H
154	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
155	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
156	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H

(continuación)

Ejemplo	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	x	R <sup>4</sup>
157	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
158	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	CH	H
159	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> *	CH	H
<sup>2)</sup> con respecto al cetonitrilo de fórmula I <sup>*)</sup> ejemplo no según la invención				

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de  $\beta$ -cetonitrilos de fórmula general I



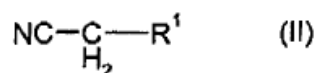
en la que

5  $\text{R}^1$  representa alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , alquenoilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , alquinilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_8$ , cicloalquil  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenil-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenoxi-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o benciloxi-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , pudiendo estar sustituido alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  con uno de los restos  $\text{R}^A$ , pudiendo estar sustituidos los grupos cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_8$  en los restos mencionados anteriormente con 1, 2, 3, 4 o 5 restos  $\text{R}^B$  y pudiendo estar sustituidos los grupos fenilo en los restos mencionados anteriormente con 1, 2, 3, 4 o 5 restos  $\text{R}^C$ ;

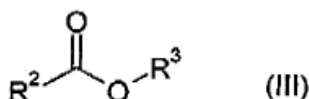
10  $\text{R}^A$  se selecciona entre alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alquiltio  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ,  $\text{NH}_2$ , alquilamino  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  y di-alquilamino  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ;  
 $\text{R}^B$  se selecciona entre flúor, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , perfluoroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  y los significados indicados para  $\text{R}^A$ ;  
 $\text{R}^C$  se selecciona entre flúor, nitro, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , perfluoroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  y los significados indicados para  $\text{R}^A$ , presentando  $\text{R}^1$  al menos 3 átomos de C;

15  $\text{R}^2$  representa alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ;

que comprende la reacción de un nitrilo de fórmula II



en la que  $\text{R}^1$  presenta uno de los significados mencionados anteriormente, con un éster de ácido carboxílico de fórmula III,



20 en la que  $\text{R}^2$  presenta uno de los significados mencionados anteriormente y  $\text{R}^3$  representa alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_8$ , cicloalquil  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenil-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenoxi-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o benciloxi-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , llevándose a cabo la reacción en un disolvente inerte, que se selecciona entre hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos, dialquiléteres, éteres alicíclicos y mezclas de los mismos,  
 25 llevándose a cabo la reacción en presencia de un alcoholato de potasio y añadiéndose al menos el 80 % del nitrilo de fórmula II a la reacción en las condiciones de reacción, realizándose la adición del nitrilo de fórmula II y del éster de fórmula III en paralelo.

30 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se añade al menos el 80 % del éster de ácido carboxílico de fórmula III a la reacción en las condiciones de reacción.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que se dispone inicialmente del 1 al 20 % del éster de fórmula III.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente inerte se compone hasta al menos el 80 % en peso, con respecto a la cantidad total de disolvente inerte, de uno o varios compuestos alquilaromáticos o de una mezcla de al menos un compuesto alquilaromático con uno o varios disolventes alifáticos o cicloalifáticos.  
 35

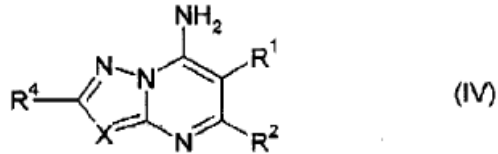
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que se dispone inicialmente del 1 al 20 % en moles de al menos un alcohol  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , con respecto a la cantidad total del éster de fórmula III.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar de alcoholato de potasio con respecto a la cantidad total de nitrilo de fórmula II asciende al menos a 0,9 : 1.  
 40

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que  $\text{R}^1$  en las fórmulas I y II representa alquilo  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ .

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que R<sup>3</sup> en la fórmula III representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

9. Procedimiento para la preparación de azolopirimidinas de fórmula IV



5 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> presentan uno de los significados indicados en la reivindicación 1,

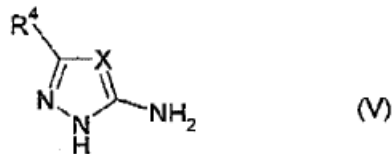
R<sup>4</sup> representa hidrógeno, NH<sub>2</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y

X representa N o un grupo C-R<sup>5</sup>, en el que R<sup>5</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

que comprende:

10 a) preparación de un β-cetonitrilo de fórmula I de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 y

b) reacción del β-cetonitrilo de fórmula I con un compuesto de aminoazol de fórmula V



en la que R<sup>4</sup> y X presentan los significados mencionados anteriormente, o un tautómero del mismo de manera en sí conocida, obteniéndose la azolopirimidina de fórmula IV.

15 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la mezcla de reacción obtenida en la etapa a), que contiene el β-cetonitrilo de fórmula II, se neutraliza y se hace reaccionar sin purificación adicional en la etapa b) con el compuesto de aminoazol de fórmula V.