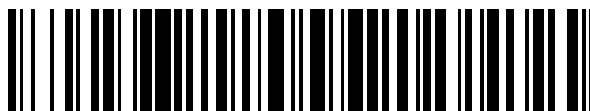


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 842**

51 Int. Cl.:

C07D 277/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2003 E 03738072 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 1519928**

54 Título: **Procedimiento para producir fluoroalquenilsulfonas heterocíclicas**

30 Prioridad:

03.07.2002 DE 10229776

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

14.08.2014

73 Titular/es:

**ADAMA MAKHTESHIM LTD. (100.0%)
P.O. Box 60
84100 Beer Sheva , IL**

72 Inventor/es:

STRAUB, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 485 842 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).

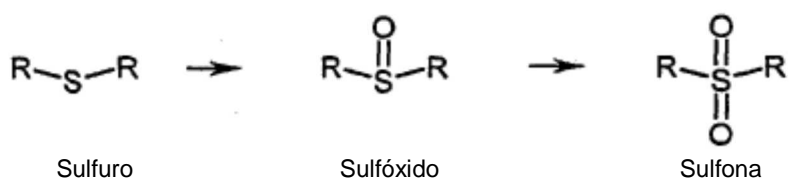
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir fluoroalquenilsulfonas heterocíclicas.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir fluoroalquenilsulfonas heterocíclicas a partir de fluoroalquenilsulfóxidos y a partir de los correspondientes fluoroalquenil tioéteres.

Fluoroalquenilsulfonas heterocíclicas, por ejemplo 5-cloro-2-[(3,4,4-trifluoro-3-butenil)sulfonyl]-1,3-tiazol, que se describen como pesticidas, por ejemplo, en el documento WO 01/02378, la patente US nº 3.513.172, la patente US nº 3.697.538 o el documento WO 95/24403, se han preparado hasta la fecha con un rendimiento del 75% generalmente mediante la oxidación del tioéter con peróxido de hidrógeno/ácido acético glacial a 55-60°C/6 h (véase, por ejemplo, el documento WO 01/02378). La oxidación del sulfuro para dar la sulfona se produce en dos etapas. En la primera etapa, el sulfuro (el tioéter) se oxida para dar el sulfóxido. En la segunda etapa, el sulfóxido se oxida a su vez para dar la sulfona.

15



20 La oxidación del sulfuro para dar el sulfóxido mediante los procedimientos conocidos se produce de manera relativamente fácil. Sin embargo, la oxidación adicional del sulfóxido para dar la sulfona sólo tiene lugar gradualmente y con lentitud y requiere condiciones energéticas, por ejemplo temperatura elevada y tiempos de reacción prolongados, en el transcurso de los cuales pueden producirse pérdidas de rendimiento distintas y no deseadas como resultado de reacciones de descomposición y secundarias.

25 La utilización de los procedimientos de oxidación habituales conocidos hasta la fecha que utilizan peróxido de hidrógeno y también opcionalmente ácido fórmico o acético, dado el caso en presencia de catalizadores de molibdato o tungsteno (documento EP-A1-0 926 143; patente US nº 5.965.737; patente US nº 6.031.108; Tetrahedron (2001), 57, 2469; Spec. Publ. R. Soc. Chem. (2001), 260, 47) conducen generalmente en particular a la oxidación no deseada del doble enlace del radical butenilo halogenado y a su degradación oxidativa. Además, conllevan riesgos considerables de explosión.

30

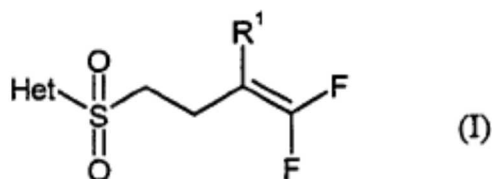
Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación oxidativa de 2-(3-butenilsulfonyl)-1,3-tiazoles halogenados a partir de sus sulfuros, que impida las pérdidas de rendimiento por reacciones de descomposición y secundarias, por ejemplo la oxidación del doble enlace del radical butenilo, y adicionalmente desarrollar un procedimiento para preparar los compuestos deseados que no esté asociado con riesgos de seguridad.

35

Ahora se ha encontrado, sorprendentemente, que la utilización de sales de ácido peroxomonosulfúrico de fórmula H_2SO_5 , por ejemplo hidrogenoperoxomonosulfato de potasio, KHSO_5 , como agentes oxidantes permite la utilización de condiciones particularmente suaves. Se ha encontrado, por ejemplo, que Oxone® y Caroat® son particularmente adecuados. También debe considerarse sorprendente que la segunda etapa de la oxidación del sulfóxido para dar la sulfona, tras la neutralización de la mezcla, se produce sólo con tan pocos problemas como la primera. En particular debe considerarse inesperado que no fue posible observar ninguna oxidación significativa del doble enlace del radical trifluorobutenilo, que es particularmente problemático en los procedimientos conocidos.

40

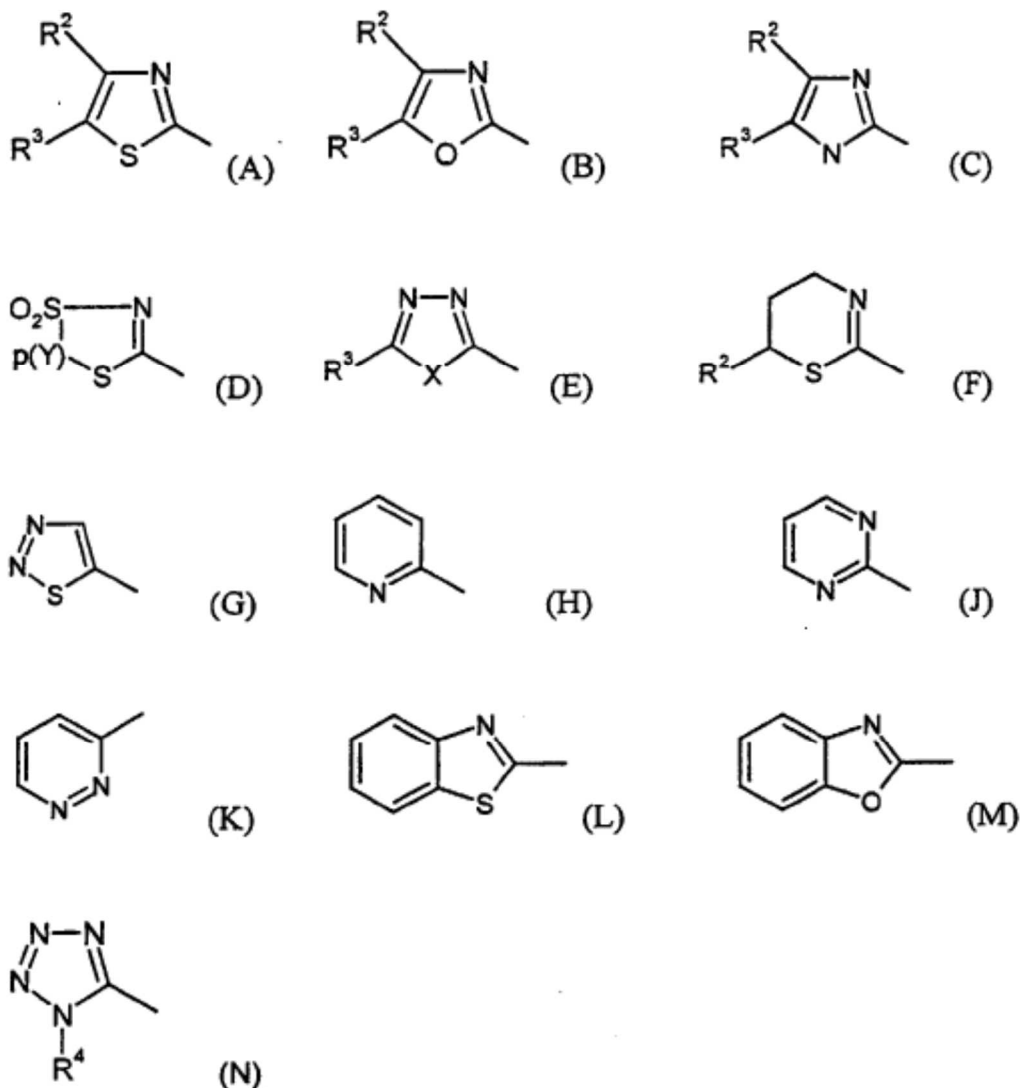
45 Por tanto la presente invención proporciona un procedimiento para preparar compuestos de fórmula (I)



50 en la que

R^1 representa hidrógeno o flúor, y

Het representa un heterociclo del siguiente grupo de heterociclos:



en los que

5 R² representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,

10 R³ representa hidrógeno, halógeno, así como alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, (alcoxi C₁-C₄)-carbonilo, (alcoxi C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, (alquiltio C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, carboxilo, (alquilamino C₁-C₄)-carbonilo, (cicloalquil C₃-C₆)-aminocarbonilo, (dialquil C₁-C₄)-aminocarbonilo, alqueno C₂-C₄, alqueno C₂-C₄, alqueno C₂-C₄ o alqueno C₂-C₄ dado el caso sustituido con halógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo o n-, i-, s- o t-butilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo o n-, i-, s- o t-butoxilo,

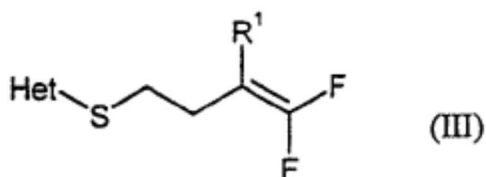
15 R⁴ representa alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₄, (alcoxi C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, (alquiltio C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈ o fenilo o bencilo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,

p representa 1, 2 o 3,

20 X representa oxígeno o azufre, e

25 Y representa metileno dado el caso sustituido una o dos veces, de manera idéntica o diferente, y los ejemplos de sustituyentes incluyen: en cada caso alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄ o alquino C₂-C₄ dado el caso sustituido con halógeno, alcoxilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, haloalcoxilo C₁-C₄ o haloalquiltio C₁-C₄, así como fenilo dado el caso sustituido de una a tres veces, de manera idéntica o diferente, y los ejemplos de sustituyentes incluyen: halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxilo C₁-C₄ o haloalquiltio C₁-C₄,

permitiendo que un compuesto de fórmula (III)



5 en la que

R¹ y Het son cada uno tal como se definieron anteriormente,

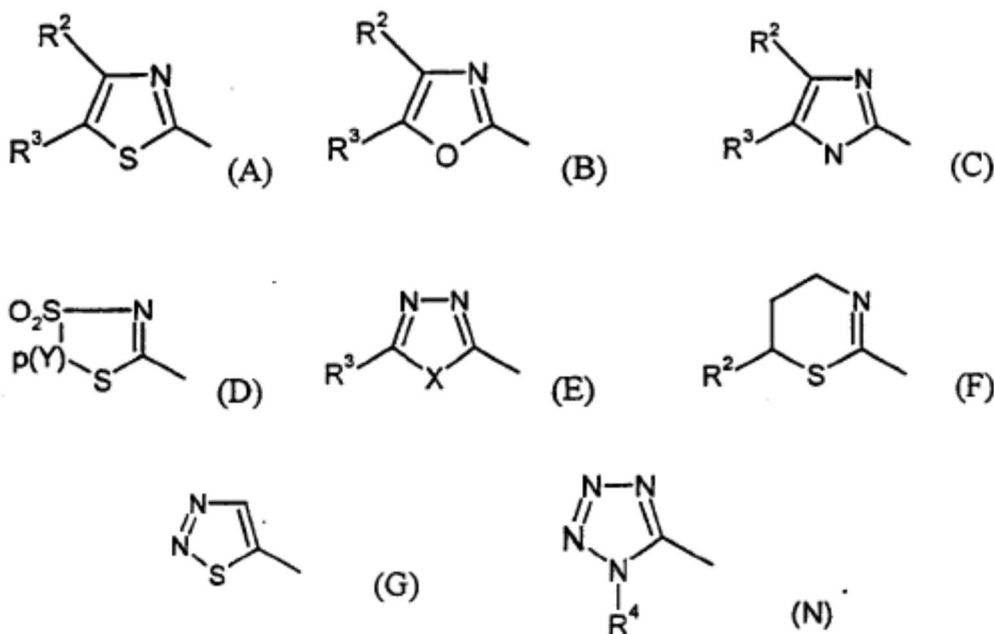
10 reaccione con una sal de ácido peroxomonosulfúrico, H₂SO₅,

dado el caso en presencia de un adyuvante de reacción y dado el caso en presencia de un disolvente.

15 Las definiciones preferidas de los compuestos de fórmula (I) que se preparan mediante el procedimiento según la invención se especifican a continuación en la presente memoria:

R¹ representa preferentemente flúor.

20 Het representa preferentemente un heterociclo del siguiente grupo de heterociclos:



25 R² representa preferentemente hidrógeno, flúor o cloro.

30 R³ representa preferentemente hidrógeno, flúor, cloro, así como metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, n-, i-, s- o t-butoxilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfino, etilsulfino, metilsulfonilo, etilsulfonilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, n-, i-, s- o t-butoxicarbonilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, metiltiometo, metiltioetilo, etiltiometo, etiltioetilo, carboxilo, metilaminocarbonilo, etilaminocarbonilo, n- o i-propilaminocarbonilo, ciclopropilaminocarbonilo, ciclobutilaminocarbonilo, ciclopentilaminocarbonilo, ciclohexilaminocarbonilo, dimetilaminocarbonilo, dietilaminocarbonilo, etenilo, propenilo o butenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n- o i-propilo o n-, i-, s- o t-butilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo o n-, i-, s- o t-butoxilo.

35 R⁴ representa preferentemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-cloroetilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 3-bromopropilo,

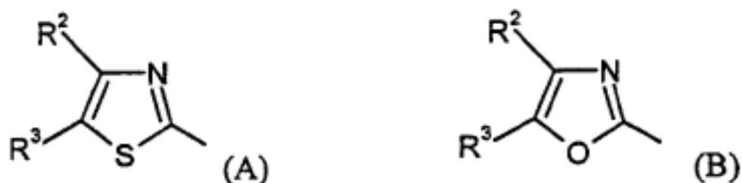
2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-metiltioetilo, alilo, 2-butenilo o en cada caso fenilo o bencilo dado el caso sustituido una o dos veces, de manera idéntica o diferente con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, isopropilo, trifluorometilo, metoxilo o metiltio.

5 p representa preferentemente 1 o 2.

X representa preferentemente oxígeno.

10 Y representa preferentemente metileno dado el caso sustituido una o dos veces, de manera idéntica o diferente, y los ejemplos de sustituyentes incluyen: metilo, etilo, o fenilo dado el caso sustituido una o dos veces, de manera idéntica o diferente, y los ejemplos de sustituyentes incluyen: flúor, cloro, metilo, metoxilo, trifluorometilo, ciano o nitro.

15 Het representa más preferentemente un heterociclo del siguiente grupo de heterociclos:



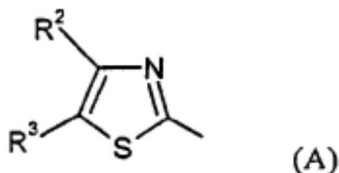
R² representa más preferentemente hidrógeno.

20 R³ representa preferentemente hidrógeno, flúor o cloro.

p representa más preferentemente 1.

25 Y representa más preferentemente metileno dado el caso sustituido una o dos veces, de manera idéntica o diferente con metilo o etilo, o fenilo dado el caso sustituido una o dos veces, de manera idéntica o diferente, con flúor, cloro, metilo, metoxilo, trifluorometilo, ciano o nitro.

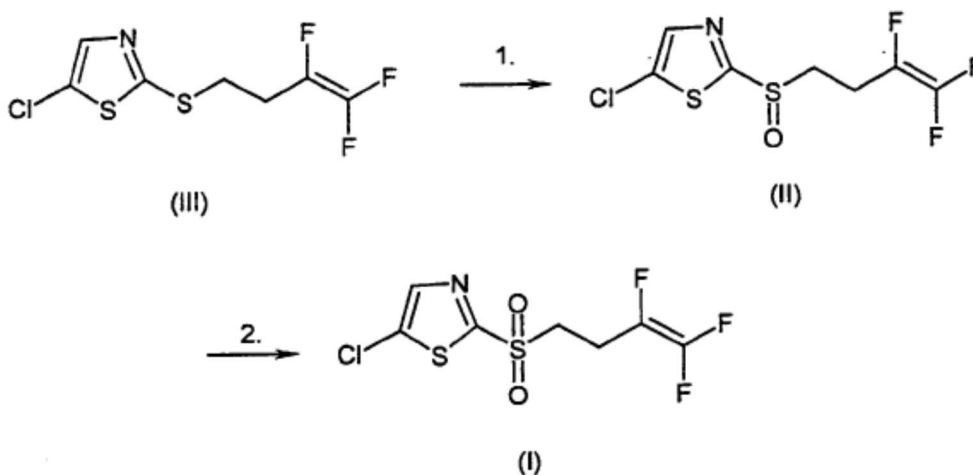
Het representa lo más preferentemente el siguiente heterociclo:



30

R³ representa lo más preferentemente cloro.

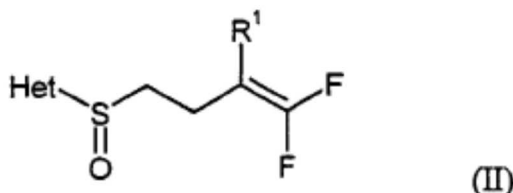
35 El procedimiento según la invención puede ilustrarse esquemáticamente, por ejemplo, tal como sigue:



El procedimiento según la invención conduce a rendimientos más altos, porque el producto deseado cristaliza a partir de la mezcla de reacción tras el tratamiento final sin purificación adicional. Ya no es necesario destilación o cromatografía, lo que igualmente presenta un efecto ventajoso sobre el rendimiento.

Las etapas de procedimiento según la invención pueden llevarse a cabo cada una en sucesión directa o por el contrario cada una individualmente, en cuyo caso el producto particular también puede purificarse. Se le da preferencia a la utilización del procedimiento según la invención con el fin de preparar las sulfonas de fórmula (I) partiendo de sulfuros de fórmula (III).

El procedimiento según la invención puede utilizarse igualmente para preparar sulfóxidos de fórmula (II),



en la que

R^1 y Het son cada uno tal como se definieron anteriormente,

a partir de compuestos de fórmula (III). En este caso, debe tenerse cuidado de que el pH durante la oxidación del sulfuro para dar sulfóxido se mantenga a desde 1 hasta 3.

Asimismo, puede utilizarse el procedimiento según la invención para preparar compuestos de fórmula (I) a partir de compuestos de fórmula (II). En este caso, se requiere un pH de desde 6 hasta 10, preferentemente desde 8 hasta 9, (véase el ejemplo de preparación).

Para la preparación de la sulfona a partir del sulfuro, el procedimiento según la invención implica, tras la oxidación para dar el sulfóxido en una primera etapa, un aumento durante la reacción del pH que debe ser de desde 6 hasta 10, preferentemente desde 8 hasta 9 (monitorización del pH). El pH puede aumentarse añadiendo base o bien después de haberse llevado a cabo la primera etapa (preparación del sulfóxido) o bien incluso durante la adición de la primera porción de la sal de potasio o de Oxone® al sulfuro (véase también el ejemplo de preparación).

Las bases utilizadas pueden ser todos los hidróxidos de metal alcalino y metal alcalinotérreo o carbonatos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, aminas, etc. comunes. Se le da preferencia a la utilización de NaOH, KOH, K_2CO_3 o Na_2CO_3 . Se le da preferencia particular a la utilización de NaOH.

Cualquier peróxido presente en la mezcla de reacción debe destruirse durante el tratamiento final por motivos de seguridad. Por tanto es importante comprobar la ausencia de peróxidos en el transcurso del tratamiento final, por ejemplo utilizando una prueba Perex Test®.

Los compuestos utilizados en el procedimiento según la invención para preparar los compuestos de fórmula (I) y de fórmula (II) están caracterizados generalmente por las fórmulas (II) y (III). Los compuestos de fórmula (II) y (III) en los que R^1 es flúor son compuestos conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 95/24403, WO 01/02378, WO 01/66529, WO 02/06259, WO 02/06257, WO 02/06256 y WO 02/06260, y pueden prepararse, por ejemplo, mediante los procedimientos especificados en los mismos. Los compuestos de fórmula (II) y (III) en los que R^1 es H, se describen, por ejemplo, en el documento WO 95/24403 y pueden prepararse mediante el procedimiento especificado en el mismo.

La sal preferida de ácido peroxomonosulfúrico utilizada es hidrogenoperoxomonosulfato de potasio, $KHSO_5$ (CAS-RN 10058-23-8). $KHSO_5$ se utiliza en su forma estable como la sal triple de fórmula $2 KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4(5:3:2:2)$ (CAS-RN 70693-62-8). Se le da preferencia especial a la utilización de Oxone® o Caroot®, en el procedimiento según la invención, dando énfasis particular a Oxone®, como agente oxidante.

Se sabe que Oxone® es un agente oxidante para sulfuros (por ejemplo R. J. Kennedy, A. M. Stock, J. Org. Chem. (1960), 25, 1901; J. Leonard *et al.*, Synthesis (1999), 507; K. S. Webb, Tetrahedron Lett. (1994), 35, 3457). Por ejemplo, ha sido posible oxidar episulfuros utilizando Oxone® para dar episulfonas ("The First Preparation of Episulfones from Episulfides: Oxidation Using Oxone®/Tetrafluoroacetone", P. Johnson y J. K. Taylor, Tetrahedron Lett. (1997) 38, 5873).

El componente activo de Oxone® es el hidrógeno-peroxomonosulfato de potasio mencionado anteriormente,

KHSO_5 , $[\text{K}^+\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2(-\text{OOH})]$, también conocido como monopersulfato de potasio, que puede obtenerse como la sal triple de fórmula $2 \text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (5:3:2:2), por ejemplo con los nombres comerciales mencionados, Caroat® u Oxone®. Se utiliza la sal de monopotasio, por ejemplo, como blanqueador y agente oxidante en detergentes.

5 El procedimiento según la invención para preparar los compuestos de fórmula general (I) o de fórmula general (II) se lleva a cabo preferentemente utilizando disolventes. Disolventes útiles para llevar a cabo el procedimiento según la invención, además de agua, son en particular disolventes miscibles en agua, por ejemplo cetonas tales como acetona; nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo o butironitrilo; alcoholes tales como metanol, etanol, n- o isopropanol, monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético glacial o mezclas de los mismos, éteres tales como tetrahidrofurano o dioxano, pero igualmente disolventes orgánicos inertes inmiscibles en agua, en cuyo caso deben estar presentes catalizadores de transferencia de fase. Estos incluyen hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, opcionalmente halogenados, por ejemplo bencina, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, butanona o metil isobutil cetona; éter de petróleo, hexano, ciclohexano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono; éteres tales como dietil éter, diisopropil éter, 2-metiltetrahidrofurano, metil t-butil éter o dimetil éter de etilenglicol o dietil éter de etilenglicol; ésteres tales como acetato de etilo o acetato de isopropilo. Disolventes miscibles en agua preferidos son acetonitrilo, acetona, alcoholes, especialmente metanol, etanol, n- o isopropanol, dioxano, tetrahidrofurano o los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente. Un disolvente inmiscible en agua preferido es, por ejemplo, tolueno en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Se le da preferencia particular a la utilización de los alcoholes mencionados como disolventes.

25 Catalizadores de transferencia de fase útiles son, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, cloruro de tetraoctilamonio, hidrogenosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxido de benciltrietilamonio, cloruro de benciltributilamonio, bromuro de benciltributilamonio, bromuro de tetrabutilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio, bromuro de tributilhexadecilfosfonio, cloruro de butiltrifenilfosfonio, bromuro de etiltrioctilfosfonio o bromuro de tetrafenilfosfonio. Son especialmente útiles los hidrogenosulfatos particulares del catalizador de transferencia de fase.

30 La reacción puede llevarse a cabo dentro de un intervalo de temperatura relativamente grande, preferentemente a temperaturas de entre -20°C y 150°C . Se le da preferencia a la utilización de temperaturas de entre 0°C y 40°C . También pueden tomarse intervalos de temperatura preferidos del ejemplo de preparación.

35 El pH debe seleccionarse en vista al producto final particular deseado (sulfóxido o sulfona). Para la preparación del sulfóxido a partir del sulfuro, el pH debe estar entre 1 y 3. Para la preparación de la sulfona a partir del sulfóxido, el pH debe aumentarse hasta desde 6 hasta 10. Es preferentemente de desde 8 hasta 9. El pH también puede aumentarse añadiendo base incluso durante la adición de la primera porción de la disolución de Oxone® cuando el sulfuro va a convertirse en la sulfona.

40 Los procedimientos según la invención se llevan a cabo generalmente a presión atmosférica. Sin embargo, también es posible llevar a cabo los procedimientos según la invención a presión elevada o reducida, generalmente entre 0,1 bar y 50 bar, preferentemente entre 1 y 10 bar.

45 Cuando se lleva a cabo el procedimiento según la invención para preparar un mol de un compuesto de fórmula (I), se le da preferencia a la utilización de al menos un mol de un compuesto de fórmula (III) y al menos 2 moles de una sal de ácido peroxomonosulfúrico. El Oxone® puede utilizarse, por ejemplo, dependiendo de la temperatura, en forma de una disolución acuosa de hasta el 25-35%.

50 El tratamiento final se lleva a cabo mediante procedimientos habituales (véanse los ejemplos de preparación).

55 En una realización preferida del procedimiento según la invención, los compuestos de fórmula (I) y (II) se preparan agitando un compuesto de fórmula (III) en disolvente, preferentemente en uno de los disolventes mencionados anteriormente, de manera especialmente preferible un alcohol, después de añadir lentamente una disolución acuosa de hidrogenoperoxomonosulfato de potasio, preferentemente Oxone®. Posteriormente, se ajusta el pH, preferentemente utilizando NaOH, hasta preferentemente desde 8 hasta 9, y se añade de nuevo una disolución acuosa de hidrogenoperoxomonosulfato de potasio, preferentemente Oxone® y se agita adicionalmente la mezcla durante un tiempo determinado, en el transcurso del cual todavía se mantienen el pH a desde 8 hasta 9. Posteriormente, se retiran por filtración las sales con succión y se purifica el producto deseado mediante procedimientos habituales.

60 La preparación de compuestos de fórmula (I) o de compuestos de fórmula (II) resulta evidente a partir del siguiente ejemplo, que ilustra adicionalmente las etapas de procedimiento descritas anteriormente. Sin embargo, el ejemplo no debe interpretarse de manera restrictiva.

Ejemplos**Ejemplo 1**5 Preparación de 5-cloro-2-[(3,4,4-trifluoro-3-butenil)sulfonil]-1,3-tiazol

10 Se cargan inicialmente 26 g (0,1 mol) de 5-cloro-2-[(3,4,4-trifluoro-3-butenil)sulfonil]-1,3-tiazol en 250 ml de metanol y se añade gota a gota una disolución de 33,9 g de Oxone® en 125 ml de agua con agitación a 5°C a lo largo de 30 minutos. Posteriormente, se agita la suspensión de color blanco a 20°C durante 1,5 horas. Para completar la primera fase de la reacción (preparación del sulfóxido), se añaden de nuevo 1,7 g de Oxone® y se agita la mezcla durante 30 minutos adicionales.

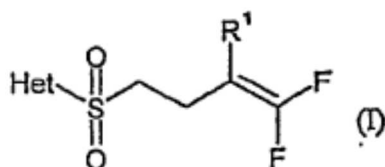
15 Posteriormente, se vuelve a enfriar la mezcla hasta 5°C, se establece un pH de 8-9 utilizando NaOH 4 N y se añade gota a gota una disolución de 33,9 g de Oxone en 125 ml de agua a lo largo de 30 minutos, en el transcurso del cual todavía se mantiene el pH a 8-9. El consumo total de NaOH 4 N es de aproximadamente 70 ml (2,54 equivalentes basándose en Oxone®). Posteriormente, se agita la mezcla con monitorización del pH a 20°C durante 60 minutos, entonces se añade de nuevo 1 g de Oxone® y se agita la mezcla durante 20 minutos adicionales.

20 Se retiran por filtración las sales con succión, se lava dos veces el residuo de color blanco con 30 ml cada vez de metanol, y se agita el filtrado con 25 ml de disolución de bisulfito de sodio y se somete a prueba para determinar los peróxidos. Entonces se retira por destilación la fracción de metanol del filtrado a presión reducida. Se retira la fase orgánica del residuo bifásico acuoso y se extrae de nuevo la fase acuosa tres veces con acetato de etilo. Se someten a prueba las fases orgánicas combinadas para determinar los peróxidos, se secan sobre sulfato de sodio y se concentran mediante evaporación. Se obtienen 27,6 g (92,2% del teórico) de un aceite amarillento que, tras raspado y enfriado, cristaliza y presenta un punto de fusión de 34°C. El contenido (HPLC frente a patrón) es del 97,6%.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir compuestos de fórmula (I)



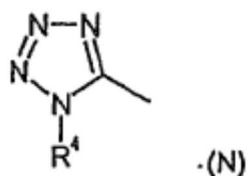
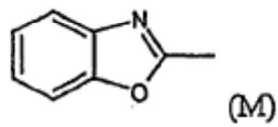
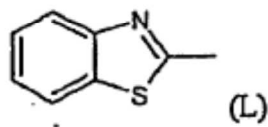
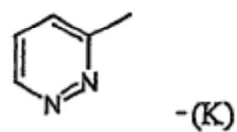
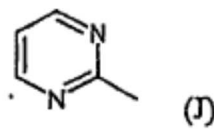
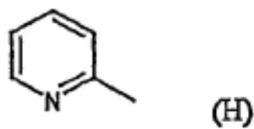
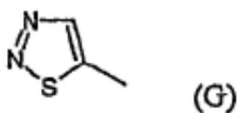
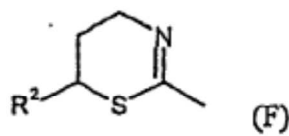
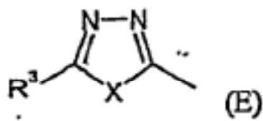
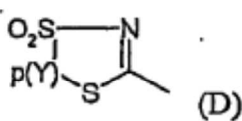
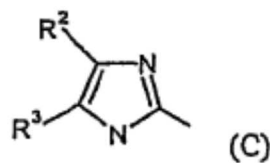
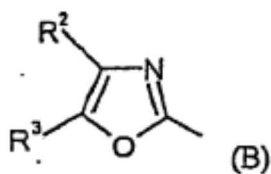
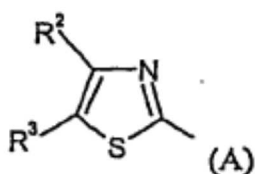
5

en la que

R¹ representa hidrógeno o flúor y

10

Het representa un heterociclo del siguiente grupo de heterociclos,



15

en los que

R² representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,

20

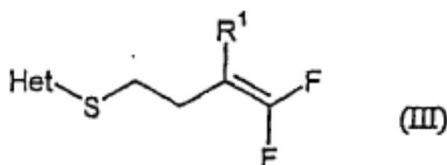
R³ representa hidrógeno, halógeno, así como, respectivamente, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, (alcoxi C₁-C₄)-carbonilo, (alcoxi C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, (alquiltio C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, carboxilo, (alquilamino C₁-C₄)-carbonilo, (cicloalquil C₃-C₆)-aminocarbonilo, (dialquil C₁-C₄)-aminocarbonilo, alquenilo C₁-C₄, alqueniltio C₂-C₄, alquensulfinilo C₂-C₄ o alquensulfonilo C₂-C₄ dado el caso sustituido con halógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo o n-, i-, s- o t-butilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo o n-, i-, s- o t-butoxilo,

25

R⁴ representa alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₄, (alcoxi C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, (alquiltio C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈ o representa respectivamente fenilo o bencilo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,

- 5 p representa 1, 2 o 3,
 X representa oxígeno o azufre, e
 10 Y representa metileno, dado el caso, sustituido una o dos veces, de manera igual o diferente, mencionándose como sustituyentes a modo de ejemplo: respectivamente, alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄ o alquinilo C₂-C₄ dado el caso sustituido con halógeno, alcoxilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, haloalcoxilo C₁-C₄ o haloalquiltio C₁-C₄, representa también fenilo dado el caso sustituido de una a tres veces, de manera igual o diferente, mencionándose como sustituyentes a modo de ejemplo: halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, haloalquilo
 15 C₁-C₄, haloalcoxilo C₁-C₄ o haloalquiltio C₁-C₄,

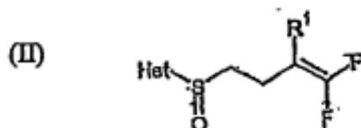
permitiendo que un compuesto de fórmula (III),



- 20 en la que

R¹ y Het presentan el significado mencionado anteriormente con respecto a la fórmula (I),

- 25 reaccione con una sal del ácido peroxomonosulfúrico, H₂SO₅, dado el caso, en presencia de un adyuvante de reacción y dado el caso, en presencia de un disolvente, oxidándose el sulfuro de fórmula (III) para dar un sulfóxido de fórmula (II)



- 30 y oxidándose el compuesto de fórmula (II) para dar una sulfona de fórmula (I), permitiéndose reaccionar el compuesto de fórmula (II) con la sal mencionada del ácido peroxomonosulfúrico, H₂SO₅, a un valor de pH de 6 a 10.

- 35 2. Procedimiento para producir compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, caracterizado por que se permite que reaccionen compuestos de fórmula (II) según la reivindicación 1 con una sal del ácido peroxomonosulfúrico, H₂SO₅, a un valor de pH de 6 a 10, dado el caso, en presencia de un adyuvante de reacción y dado el caso, en presencia de un disolvente.

- 40 3. Procedimiento para producir compuestos de fórmula (II) según reivindicación 1, caracterizado por que se permite que reaccionen compuestos de fórmula (III) según la reivindicación 1 con una sal del ácido peroxomonosulfúrico, H₂SO₅, a un valor de pH de 1 a 3, dado el caso, en presencia de un adyuvante de reacción y dado el caso, en presencia de un disolvente.

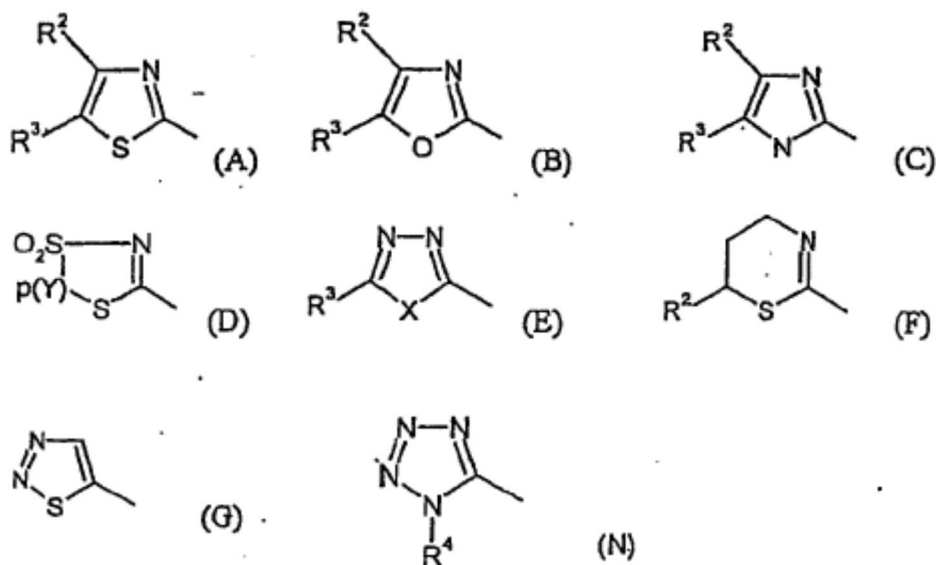
- 45 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en el caso de la sal del ácido peroxomonosulfúrico se trata de hidrogenoperoxomonosulfato de potasio (2 KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄ (5:3:2:2)), preferentemente de Oxone® o Caroat®.

- 50 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre -20°C y 150°C.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que

R¹ representa flúor,

- 55 Het representa un heterociclo del siguiente grupo de heterociclos,



5 R² representa hidrógeno, flúor o cloro,

R³ representa hidrógeno flúor, cloro, así como respectivamente metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, n-, i-, s- o t-butoxilo, metiltio, etiltio, n-, o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n- o i-propoxicarbonilo, n-, i-, s- o t-butoxicarbonilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo; metiltiométilo, metiltioetilo, etiltiométilo, etiltioetilo, carboxilo, metilaminocarbonilo, etilaminocarbonilo, n- o i-propilaminocarbonilo, cicloproilaminocarbonilo, ciclobutilaminocarbonilo, ciclopentilaminocarbonilo, ciclohexilaminocarbonilo, dimetilaminocarbonilo, dietilaminocarbonilo, etenilo, propenilo o butenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n- o i-propilo o n-, i-, s- o t-butilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo o n-, i-, s- o t-butoxilo,

15 R⁴ representa preferentemente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-cloroetilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 3-bromopropilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-metiltioetilo, alilo, 2-butenilo o representa respectivamente fenilo o bencilo dado el caso sustituido una o dos veces, de manera igual o diferente con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, iso-propilo, trifluorometilo, metoxilo o metiltio,

p representa 1 o 2,

25 X representa oxígeno, e

Y representa metileno, dado el caso, sustituido una o dos veces, de manera igual o diferente, mencionándose como sustituyentes a modo de ejemplo: metilo, etilo o representa fenilo dado el caso, sustituido una o dos veces, de manera igual o diferente, mencionándose como sustituyentes a modo de ejemplo: flúor, cloro, metilo, metoxilo, trifluorometilo, ciano o nitro.

30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que

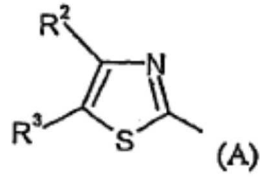
Het representa un heterociclo del siguiente grupo de heterociclos,



35 R² representa hidrógeno, y

40 R³ representa hidrógeno, flúor o cloro.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que
Het representa el siguiente heterociclo,



5

R² representa hidrógeno, y

R³ representa cloro.