

19 ES	11 NUMERO	513070	10 A1
	21		
	22 FECHA DE PRESENTACION	14 JUN. 1982	
8304114			



PATENTE DE INVENCION

ESPAÑA  
 L. O. N.º COZD333/36, A01N43/10

30 PRIORIDADES	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
162.453	23 de junio de 1.980	EE.UU. de A.
184.846	8 de septiembre de 1.980	EE.UU. de A.
200.864	27 de octubre de 1.980	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 503.313
------------------------	--------------------------------	---

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR BUTIROTIOLACTONAS.

71 SOLICITANTE (S)

CHEVRON RESEARCH COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

525 Market Street, San Francisco, California 94105, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

FRANCIS J.FREENOR, III., DAVID C.K.CHAN., STEPHEN D.ZIMAN.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE NISJUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de 3-(N-aril-N-acilamino)-gamma-butirotiolactonas.

Las 3-(N-aril-N-acilamino)-gamma-butirotiolactonas son compuestos conocidos que tienen actividad fungicida y se describen en la patente belga 871.668. En dicha patente belga, los compuestos se preparan por vía de la aminación (anilinación) de una 3-halo-gamma-butirotiolactona seguido por acilación con el haluro de acilo adecuado.

La solicitud de patente USA copendiente no. de serie 120.244, presentada el 11 de Febrero de 1.980, describe un método para preparar dichos compuestos disociando los correspondientes análogos de N-aril-N-acilamino lactona con una sal tiolato y tratando entonces el producto (N-aril-N-acilamino)-carboxi-tioalcano resultante con tricloruro de fosforo para cerrar el anillo.

Una descripción de la preparación de ciertas tiolactonas insustituidas pueden encontrarse en un artículo de Truce et al que aparece en el Journal of Organic Chemistry, Vol. 28, p. 964 (Abril 1963).

La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para preparar en alto rendimiento 3-(N-aril-N-acilamino)-gamma-tiobutirolactonas y los intermediarios producidos con dicho proceso.

El presente proceso comprende las etapas de:

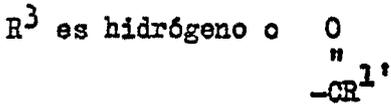
(a) poner en contacto una 3-(aril o arilamino sustituido)-gamma-butirolactona o un derivado 5-sustituido de la misma, con una sal tiolato bajo condiciones reactivas para dar la correspondiente sal de carboxilato de 1-(aril o aril sustituido) amino-1-tioalcano y acidificar la sal para dar el correspondiente carboxiacido; y

(b) poner en contacto el producto de la etapa (a) con un haluro de acilo bajo condiciones reactivas, para dar el correspondiente derivado acilamino; y

(c) poner en contacto el producto de la etapa (b) con un agente ciclizante, que efectuará la esterificación de un ácido carboxílico



alqueno inferior (preferiblemente alilo); o arilalquil (preferiblemente bencilo); R<sup>1</sup> es alquilo inferior; alcoxi inferior; cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono (preferiblemente ciclopropilo); epoxialquilo inferior de 2 a 6 átomos de carbono incluyendo 1 ó 2 grupos epoxi; alqueno inferior; alquenoiloxi inferior; hidroalquilo inferior (preferiblemente hidroximetilo); haloalquilo de 1 a 3 sustituyentes halo y de 1 a 6 átomos de carbono; alcoxialquilo inferior; alquiltioalquilo inferior; feniltioalquilo inferior (preferiblemente feniltiométilo); fenoxialquilo inferior (preferiblemente fenoximetilo); feniltio (sustituido) alquilo inferior (preferiblemente feniltiométilo sustituido); o fenoxi sustituido-alquilo inferior (preferiblemente fenoximetilo sustituido) que tiene 1 ó 2 sustituyentes en el anillo elegidos independientemente entre fluor, cloro, bromo, iodo, alquilo inferior o alcoxi inferior; y R<sup>2</sup> es hidrógeno, cloro, bromo, alquilo inferior, fenilo o fenilo sustituido que tiene 1 ó 2 sustituyentes elegidos independientemente entre fluor, cloro, bromo o alquilo inferior;



en donde R<sup>1'</sup> se elige del mismo grupo de sustituyentes que R<sup>1</sup>; y M es un catión inorgánico, preferiblemente un catión de metal alcalino; y m corresponde a su valencia; y X es cloro o bromo.

La etapa 1 del proceso se puede efectuar convenientemente poniendo en contacto el compuesto adecuado de fórmula A que tiene los sustituyentes Ar y R<sup>2</sup> deseados con el tiolato de fórmula B, preferiblemente en un disolvente orgánico adecuado bajo condiciones reactivas.

Normalmente, este proceso se efectúa a temperaturas de 20 a 200°C aproximadamente, con preferencia de 50 a 80°C, durante 1 a 8 horas, preferiblemente 1 a 4 horas aproximadamente. Generalmente, se utilizan de 1 a 1,5 moles aproximadamente, con preferencia de 1 a 1,25 moles de compuesto de fórmula B (basado en el contenido en tiolato) por mol de compuesto de fórmula A.

5 Cuando se emplea un disolvente orgánico, éste es generalmente solo un disolvente para el reactante A. Disolventes orgánicos inertes adecuados que pueden ser usados incluyen, por ejemplo, dimetoxietano, tolueno, tetrahidrofurano, dimetilformamida y similares así como mezclas compatibles de los anteriores. Preferiblemente se emplea dimetoxietano como disolvente. Normalmente, se usa una proporción de medio líquido de aproximadamente 1 a 3 moles de reactante A por litro de disolvente.

10 En general, se logran los mejores resultados efectuando el proceso a temperaturas de 50 a 80°C, empleando de 1 a 1,10 moles de B por mol de A en dimetoxietano.

15 Tiolatos adecuados de fórmula B que pueden ser usados se incluyen, por ejemplo, tiolatos de metal alcalino, por ejemplo, 2-metil-2-propanotiolato sódico, 2-metil-2-propanotiolato potásico; tiolatos de metales alcalino terreos, bis(alquiltiolato) de calcio, tiolatos de amonio, tiolatos de aminas cuaternarias, por ejemplo, benciltiolato de tetrametilamonio y similares. En términos de rendimiento, utilizando alquilmcaptidas, se prefieren las alquilmcaptidas terciarias a las alquilmcaptidas secundarias y primarias, y se prefieren las alquilmcaptidas secundarias a las alquilmcaptidas primarias. Generalmente, se obtienen los mejores resultados empleando 2-metil-2-propanotiolato sódico. En una modalidad preferida, la sal tiolato se prepara in situ por reacción del correspondiente mercaptan RSH con un alcóxido de metal alcalino (por ejemplo, metóxido sódico).

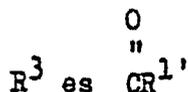
20 Los compuestos de fórmula A son compuestos conocidos y se pueden preparar por métodos conocidos, incluyendo, por ejemplo, la reacción de la correspondiente aril o aril (sustituido)amina con la correspondiente 3-cloro- o 3-bromobutirolactona, por ejemplo, como se describe en la patente belga 871.668 y en las patentes USA nos. 3.933.860 y 4.165.322.

30 El producto de la etapa 1 es la correspondiente sal M del ácido de fórmula I. Antes de efectuar la segunda etapa del presente proceso,

es muy preferible separar cualquier compuesto A sin reaccionar del producto de reacción. Esto se puede efectuar convenientemente por extracción ya que el compuesto A es generalmente insoluble en agua mientras que el compuesto I es soluble en agua.

5                   La sal I puede hacerse reaccionar entonces con el cloruro o bromuro de acilo C según la etapa 2 de la presente invención o con preferencia se hidroliza primeramente al ácido (fórmula I) por tratamiento con un ácido debil tal como ácido acético. Si se desea, la hidrólisis se puede efectuar generalmente in situ. El tratamiento ácido proporciona una ventaja económica y, en algunos casos, produce también un producto de reacción de acilación más limpio (más puro) que el obtenido por acilación directa de la sal I. Se consigue una ventaja económica debido a que el ácido (por ejemplo, ácido acético) es sustancialmente menos costoso que el haluro de acilo C. De este modo, cuando la sal I se acila directamente, se requiere estequiométricamente 2 moles de haluro de acilo por mol de sal I. Hidrolizando primeramente la sal I, se sustituye uno de estos moles de haluro de acilo con un mol menos costoso de ácido.

10                   En la segunda etapa del proceso, la sal de fórmula I o su ácido se pone en contacto con el cloruro de acilo adecuado de fórmula C bajo condiciones reactivas, preferiblemente en un disolvente orgánico inerte y opcionalmente en presencia de una base barredora orgánica, bajo condiciones reactivas. Se ha encontrado que esta etapa del proceso proporciona rendimientos muy elevados del producto de fórmula II. El producto acilado de fórmula II se comporta además mejor en la reacción de ciclización (etapa 15 3) que la correspondiente amina secundaria; debido probablemente a la protección del NH libre con un grupo acilo. El producto es generalmente una mezcla del l-carboxiacido y su anhídrido, es decir,



20                   en función de la relación molar relativa de reactantes.

Este proceso se efectua normalmente a temperaturas de 0 a 120°C durante 1 a 8 horas aproximadamente cuando se emplea una base de barrido. Se prefieren las temperaturas inferiores, normalmente de 0 a 25°C aproximadamente. Cuando no se utiliza una base de barrido, entonces se emplean temperaturas mayores, normalmente de 80 a 120°C aproximadamente, para expulsar el cloruro de hidrogeno subproducto en forma gaseosa. Generalmente, se emplean de 2 a 2,5 moles, con preferencia de 2 a 2,2 moles aproximadamente de cloruro de acilo C por mol de reactante I (sal) y aproximadamente la mitad de esta cantidad de haluro de acilo cuando se emplea el ácido de fórmula I (es decir, 1 a 1,5, con preferencia 1 a 1,10 moles aproximadamente de cloruro de acilo por mol de ácido I).

Disolvente orgánicos inertes adecuados que pueden ser usados incluyen, por ejemplo, hidrocarburos clorados, por ejemplo cloruro de metileno, acetato de etilo, dimetoxietano, benceno, dioxano, tetrahidrofurano y similares así como mezclas compatibles de los anteriores.

Cuando la reacción se efectua en presencia de una base orgánica de barrido, para reaccionar con el cloruro de hidrógeno subproducto, bases de barrido adecuadas que pueden ser usadas se incluyen, por ejemplo, trietilamina, piridina, 2,6-lutidina, carbonato sódico y similares.

Los cloruros y bromuros de acilo C son compuestos conocidos y se pueden preparar por métodos conocidos o modificaciones evidentes de los mismos (por ejemplo, sustitución de sustratos, disolventes, etc, adecuados). Generalmente, se prefiere utilizar cloruros de acilo.

La última etapa del proceso se efectua preferiblemente poniendo en contacto el compuesto de fórmula II con un agente ciclizante adecuado, preferiblemente en un disolvente orgánico inerte adecuado, bajo condiciones reactivas.

Normalmente, este proceso se efectua a temperaturas de 0°C hasta reflujo aproximadamente, con preferencia por encima de unos 5°C durante tiempos comprendidos entre 15 min y 2 horas, con preferencia entre 15 min

y 1 hora. Generalmente, se emplean de 1 a 5 moles, con preferencia de 2 a 2,5 moles aproximadamente de reactante II por mol de agente ciclizante. Las temperaturas y proporciones óptimas de agentes ciclizantes variarán con el agente ciclizante particular, por ejemplo, cuando se utiliza ácido sulfúrico como agente ciclizante, se utiliza preferiblemente solo una cantidad relativamente pequeña. Por ejemplo, cuando se emplea tricloruro de fosforo como agente ciclizante, es preferible usar de 2 a 2,5 moles aproximadamente de reactante II por mol de tricloruro de fosforo.

Igualmente, y puesto que se forma agua como subproducto, es preferible efectuar la reacción bajo condiciones que eliminen agua del sistema de reacción, por ejemplo, por destilación o empleo de reactivos ciclizantes, etc, que se combinan con el agua.

Disolventes orgánicos inertes adecuados que pueden ser usados se incluyen, por ejemplo, hidrocarburos clorados, por ejemplo, cloruro de metileno, acetato de etilo, benceno, dialquilglicoles, por ejemplo, 1,2-dimetoxietano y similares, así como mezclas compatibles de los anteriores.

Normalmente, se emplea una relación de disolvente de 0,5 a 3 moles aproximadamente de reactante II por litro de disolvente.

Se puede emplear una gama muy amplia de agentes ciclizantes.

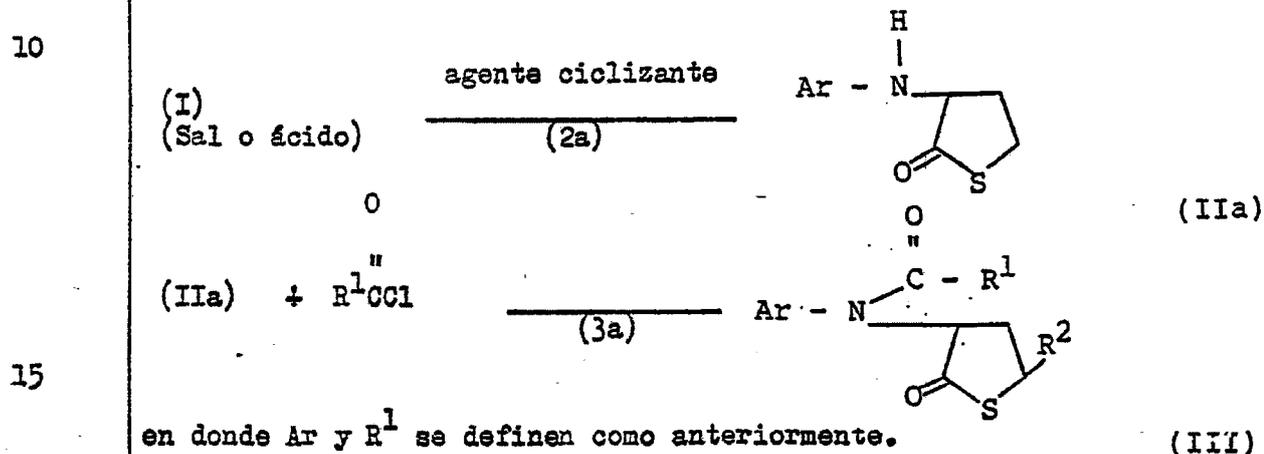
Estos reactivos se pueden definir como reactivos que efectuarán la esterificación de un ácido carboxílico graso saturado tras el contacto del ácido con un alcohol primario de bajo peso molecular. Agentes ciclizantes adecuados que pueden ser usados incluyen, por ejemplo, anhídridos de ácidos carboxílicos, por ejemplo, anhídrido acético, anhídrido ftálico, cloruros de acilo, por ejemplo, cloruro de acetilo, cloruro de benzoilo; ácido tricloroacético; ácido p-tolueno sulfónico; dihidrógeno fosfitos de monoalquilo, por ejemplo, dihidrógeno fosfito de decilo; eterato de trifluoruro de boro; resinas intercambiadoras de iones del tipo ácido sulfónico; tricloruro de fosforo, tribromuro de fosforo, ácido fosfórico, cloruro de tionilo, pentacloruro de fosforo, ácido sulfúrico, fosgeno, cloruro de oxalilo,

ácidos carboxílicos y similares y mezclas compatibles de los anteriores.

Se obtienen resultados muy buenos efectuando el proceso con 2 a 2,5 moles de reactante II aproximadamente por mol de tricloruro de fosforo en cloruro de metileno, a temperaturas de 5 a 15°C aproximadamente.

5 También se obtienen buenos resultados empleando ácido acético con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico como agente ciclizante, a reflujo.

Alternativamente, el orden de las etapas de acilación y ciclización pueden ser invertivo. Esto puede ser representado esquemáticamente por las siguientes ecuaciones de reacción:



Las etapas (2a) y (3a) pueden ser efectuadas del mismo modo que se ha descrito anteriormente con respecto a las etapas (3) y (2), respectivamente. Igualmente, como en el caso de la etapa (2) es preferible usar la forma de ácido de fórmula I como material de partida para la etapa (2a) en lugar de la forma de sal.

20

En cada una de las etapas anteriores del proceso, y salvo que se diga lo contrario, es preferible separar los productos respectivos de fórmulas I y II antes de efectuar la siguiente etapa del proceso. Igualmente, y con la excepción de la hidrólisis de la sal I a su ácido, es preferible efectuar el presente proceso bajo condiciones sustancialmente anhidras. Los respectivos productos de fórmulas I, II, IIa y III pueden separarse de las respectivas mezclas de reacción por cualquier procedimiento de purificación adecuado tal como, por ejemplo, evaporación, extracción, cristalización, cromatografía, destilación y similares. Ejemplos específicos

25

30

de métodos de separación y purificación adecuados se ilustran en los ejemplos más adelante ofrecidos; sin embargo, debe apreciarse que también podrían ser empleados otros métodos adecuados.

5  
Igualmente, podrá apreciarse que cuando se han ofrecido condiciones de reacción típicas (por ejemplo, temperaturas, relaciones molares, tiempos de reacción, etc), áquellas condiciones situadas por encima y por debajo de dichas gamas también pueden ser empleadas, aunque generalmente de un modo menos conveniente o con una peor economía. Igualmente, las condiciones de reacción óptimas (por ejemplo, temperaturas, disolventes, tiempos de reacción) pueden variar con los reactantes, concentraciones, etc, particulares empleados, pero pueden obtenerse mediante experimentación rutinaria.

10  
Tal y como se utilizan aquí, los siguientes términos tienen los significados siguientes, salvo que se diga específicamente lo contrario.

15  
El término "halo" se refiere al grupo de fluor, cloro, bromo y iodo.

El término "alquilo" se refiere a grupos alquilo de cadena recta y de cadena ramificada.

20  
El término "alquilo inferior" se refiere a grupos alquilo de cadena recta y ramificada que tienen un total de 1 a 6 átomos de carbono e incluyen grupos alquilo primarios, secundarios, y terciarios. Ejemplos típicos de grupos alquilo inferior incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, n-hexilo y similares.

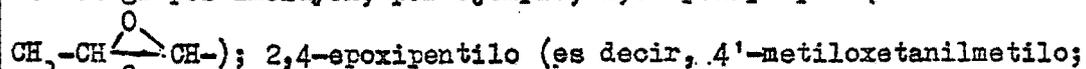
25  
El término "alcoxi" se refiere al radical  $R'O-$  en donde R' es alquilo.

El término "alcoxi inferior" se refiere a grupos alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono e incluye, por ejemplo, metoxi, etoxi, t-butoxi, hexoxi y similares.

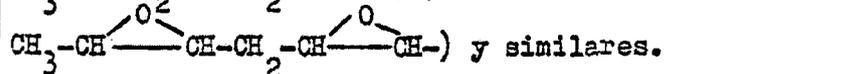
30  
El término "epoxialquilo inferior" se refiere a grupos epoxial

quilo que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, incluyendo 1 ó 2 grupos epoxi.

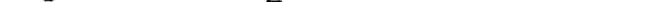
Dichos grupos incluyen, por ejemplo, 1,2-epoxipropilo (es decir



); 2,4-epoxipentilo (es decir, 4'-metiloxetanilmetilo;



); 1,2,4,5-diepoxihexilo (es decir,



) y similares.

El término "hidroxialquilo inferior" se refiere al grupo que tiene la fórmula HOR' en donde R' es alquilo inferior e incluye, por ejemplo, hidroximetilo, 3-hidroxipentilo, 2-hidroxietilo y similares.

El término "alcoxialquilo inferior" se refiere al radical R'OR'' en donde R'O es alcoxi inferior e R'' es alquilo inferior.

El término "alquilticalquilo inferior" se refiere al radical R'SR'' en donde R' y R'' son independientemente alquilo inferior. Grupos alquilticalquilo inferior típicos incluyen, por ejemplo, metiltiometilo y 4-p-butiltiohexilo.

El término "alqueno" se refiere a grupos alquilo insaturados que tienen un doble enlace e incluyen grupos alqueno de cadena recta y de cadena ramificada.

El término "alqueno inferior" se refiere a grupos alqueno que tienen de 2 a 6 átomos de carbono. Grupos alqueno inferiores típicos incluyen, por ejemplo, alilo, but-3-enilo, 2-metilpent-4-enilo y similares.

El término "alquenoiloxi inferior" se refiere a grupos que tienen la fórmula R<sup>5</sup>O- en donde R<sup>5</sup> es alqueno inferior.

El término "alquenoiloxialquilo inferior" se refiere a grupos que tienen la fórmula R<sup>5</sup>OR' en donde R<sup>5</sup> es alqueno inferior y R' es alquilo inferior. Grupos alquenoiloxialquilo inferior típicos incluyen, por ejemplo, aliloximetilo, 2-(but-3-eniloxi)hexilo y similares.

El término "arilo" se refiere a grupos arilo que tienen de 6 a 12 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, fenilo y naftilo.

El término "fenoxialquilo inferior" se refiere a grupos que tienen la fórmula Ph-O-R' en donde Ph es fenilo y R' es alquilo inferior

e incluye; por ejemplo, fenoximetilo, fenoxihexilo, 5-fenoxi-3-metilpentilo y similares.

5 El término "feniltioalquilo inferior" se refiere a grupos que tienen la fórmula  $\text{Ph-S-R}'$  en donde Ph es fenilo y R' es alquilo inferior e incluyen, por ejemplo, feniltiometano, feniltioetilo, 4-feniltio-1-metilbutilo y similares.

10 El término "fenoxi sustituido-alquilo inferior" se refiere a grupos que tienen la fórmula  $\text{Ph}'\text{-O-R}'$  en donde R' es alquilo inferior y Ph' es grupo fenilo que tiene 1 ó 2 sustituyentes elegidos independientemente entre fluor, cloro, bromo, iodo, alquilo inferior y alcoxi inferior. Ejemplos típicos de grupos fenoxi sustituido-alquilo inferior incluyen, por ejemplo, 4-fluorfenoximetilo, 2-iodo-5-bromofenoximetilo, 2-(2,5-dimetilfenoxi)etilo, 4-(2-metoxi-4-clorofenoxi)-1-metilbutilo y similares.

15 El término "feniltio sustituido-alquilo inferior" se refiere a grupos que tienen la fórmula  $\text{Ph}'\text{-S-R}'$  en donde R' es alquilo inferior y Ph' es un grupo fenilo que tiene 1 ó 2 sustituyentes elegidos independientemente entre fluor, cloro, bromo, iodo, alquilo inferior y alcoxi inferior. Ejemplos típicos de grupos feniltio sustituido-alquilo inferior, incluyen, por ejemplo, 4-fluorfeniltiometano, 2-iodo-5-bromofeniltiometano, 20 2-(2,5-dimetilfeniltio)etilo, 4-(2-hexoxi-4-clorofeniltio)-1-metilbutilo y similares.

El término "ácido graso insustituido" se refiere a ácidos carboxílicos que tienen la fórmula  $\text{R}'\text{COOH}$  en donde R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

25 El término "alcohol primario de bajo peso molecular" se refiere a un alcohol primario que tiene un peso molecular inferior a 70 aproximadamente, tal como, por ejemplo, metanol, etanol y similares.

Los compuestos de fórmula III son útiles para controlar hongos, particularmente infecciones fúngicas de las plantas. Véase patente 30 belga no. 871.668. Por ejemplo, la actividad de los compuestos preferidos

de la invención es altamente específica para ciertas enfermedades fungales tales como mildew vellosos, por ejemplo Plasmopara viticola (uvas) y Peronospora parasitica (coles), añublos tardíos, por ejemplo, Phytophthora infestans (tomates y patatas) y putrefacción de copas y raíces, por ejemplo, Phytophthora.

Los compuestos de la invención son particularmente útiles como fungicidas debido a que los mismos curan infecciones fungales establecidas. Esto permite un uso económico de los fungicidas de la invención, porque no necesitan aplicarse a las plantas a menos ocurra como mínimo una infección fúngica realmente. De este modo, no se necesita ningún programa preventivo de aplicación de fungicidas contra las posibles infecciones fúngicas.

Cuando se utilizan como fungicidas, los compuestos de la invención se aplican en cantidades fungicidamente eficaces a hongos y/o sus habitats, tales como anfitriones vegetativos y no vegetativos, por ejemplo productos animales. La cantidad utilizada dependerá naturalmente de varios factores tales como anfitrión, tipo de hongo y compuesto particular de la invención. Al igual que con la mayoría de los compuestos pesticidas, los fungicidas de la invención no se aplican normalmente en toda su concentración, sino que generalmente se incorporan con diluyentes o vehículos inertes biologicamente, convencionales, como los normalmente utilizados para facilitar la dispersión de compuestos fungicidamente activos, estableciendo que la formulación y modo de aplicación pueden afectar a la actividad del fungicida. De este modo, los fungicidas de la invención pueden formularse y aplicarse como gránulos, como polvos, como polvos humectables, como concentrados emulsionables, como soluciones o como cualquier otro tipo conocido de formulaciones en función del modo deseado de aplicación.

Los polvos humectables tienen la forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otro dispersante. Estas composiciones contienen normalmente de un 5 a un 80% de fungicida, siendo

el resto material inerte, incluyendo agentes dispersantes, agentes emulsio-  
nantes y agentes humectantes. El polvo se puede aplicar al suelo como pol-  
vo seco, o como suspensión en agua, preferentemente. Entre los vehículos  
típicos se incluyen la tierra de batán, las arcillas de caolín, las síli-  
ces, y otros disolventes inorgánicos y fuertemente absorbentes y humecta-  
bles. Entre los agentes típicos de humectación, dispersión o emulsión se  
incluyen, por ejemplo: los sulfonatos de arilo y alquilarilo y sus sales  
sódicas, los sulfonatos de alquilamida, incluyendo los taururos de metilo  
grasos, los alcoholes de alquilaril-poliéter, los alcoholes superiores  
sulfatados y los alcoholes polivinílicos; los óxidos de polietileno, los  
aceites animales y vegetales sulfonados; los aceites de petróleo sulfona-  
dos; los ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihídricos y los produc-  
tos de adición de óxido de etileno de tales ésteres; y los productos de  
adición de mercaptanos de cadena larga y óxido de etileno. En el comercio  
existen otros muchos tipos de agentes de superficies activa útiles. Cuan-  
do se utiliza el agente de superficie activa comprende normalmente de 1 a  
un 15% en peso de la composición fungicida.

Los polvos son mezclas que fluyen libremente del fungicida ac-  
tivo con sólidos finamente divididos, tales como el talco, arcillas natu-  
rales, kieselguhr, pirofilita, tiza, tierras de diatomeas, fosfatos cálcic-  
cos, carbonatos cálcicos y magnésicos, azufre, cal, harinas y otros sólidos  
orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y vehículos del  
tóxico. Estos sólidos finamente divididos tienen una granulometría media  
inferior a unas 50 micras. Una formulación típica para polvo útil en la  
presente invención contiene un 75% de sílice y un 25% del tóxico.

Entre los concentrados líquidos útiles se incluyen los concen-  
trados emulsionables, que son composiciones homogéneas en líquido o pasta  
que se dispersan fácilmente en agua u otro dispersante, y pueden consistir  
totalmente del fungicida con un agente emulsionante líquido o sólido, o  
puede también contener un vehículo líquido como el xileno, las naftas aró-

máticas pesadas, las isoforonas y otros disolventes orgánicos no volátiles. Para su aplicación, estos concentrados se dispersan en agua u otro vehículo líquido, y se aplican normalmente como pulverización a la zona que hay que tratar.

5                   Otras formulaciones útiles para aplicaciones fungicidas incluyen soluciones simples del fungicida activo en un dispersante en el que es totalmente soluble a la concentración deseada, como por ejemplo la acetona, los naftalenos alquilados, el xileno u otros disolventes orgánicos. Las formulaciones granulares, en las que el fungicida se encuentra dispuesto  
10 en partículas relativamente gruesas, son de utilidad particular para distribución aérea o para penetración del follaje de las plantas. También se pueden utilizar pulverizaciones a presión, que son típicamente aerosoles, en los que el ingrediente activo se dispersa en forma finamente dividida como resultado de la vaporización de un vehículo dispersante de baja temperatura de ebullición, como por ejemplo los freones. Todas las técnicas para formulación y aplicación de fungicidas son perfectamente conocidas en la técnica.

15                   Los porcentajes en peso del fungicida activo pueden variar según la forma en la que vaya a aplicarse la composición y el tipo particular pero, en general, comprenden de un 0,5 a un 95% del fungicida activo en peso de la composición fungicida.

20                   Las composiciones fungicidas pueden formularse y aplicarse con otros ingredientes activos, incluidos otros fungicidas, insecticidas, nematocidas, bactericidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes, etc.

25                   La invención se puede comprender mejor a partir de los siguientes ejemplos no limitativos. Igualmente, y como anteriormente y a continuación se utilizan, y salvo que se diga lo contrario, todas las temperaturas se refieren al sistema Celsius y el término "temperatura ambiente" se refiere a 20-25°C aproximadamente. El término "porcentaje" se refiere al por  
30

centaje en peso y el término "mol" o "moles" se refiere a moles-gramo. El término "equivalente" se refiere a una cantidad de reactivo igual en moles a los moles del reactante anterior o siguiente indicado en la preparación o ejemplo en términos de moles o peso finito o volumen. Igualmente, y salvo que se diga lo contrario, como materiales de partida se utilizan mezclas racémicas y/o mezclas diastereoméricas y como productos se obtienen las correspondientes mezclas racémicas y/o mezclas diastereoméricas. Cuando sea necesario, los ejemplos son repetidos para proporcionar cantidades suficientes de materiales de partida para las posteriores preparaciones y ejemplos. La abreviatura E.A. se refiere a análisis elemental, para valores calculados y valores encontrados en porcentaje en peso.

Los espectros de resonancia magnética protónica (p.m.r.) se determinan a 60 MHz y las señales son asignadas como singletes (s), singletes amplios (bs), dobletes (d), dobletes dobles (dd), tripletes (t), tripletes dobles (dt), cuartetos (q) y multipletes (m).

#### EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la etapa de proceso (1) de la presente invención y la hidrólisis opcional preferida de la sal (I) a su ácido.

En este ejemplo, se mezclan 15 ml de dimetoxietano anhidro con 1,98 gr (0,022 moles) de 2-metil-2-propantol y 1,08 gr (0,02 moles) de metóxido sódico. La mezcla se refluxa durante 1 hora, se enfría luego a temperatura ambiente y se añaden 4,10 gr (0,02 moles) de 3-(2,6-dimetilfenilamino)-gamma-butirolactona. La mezcla resultante se refluxa durante 1 hora y cuarto, se añaden 0,2 moles de metóxido sódico y se continúa el reflujo durante otra hora. Al final de este tiempo, la mezcla se enfría y se añaden 20 ml de agua de hielo. La mezcla se extrae entonces con tolueno y la fase acuosa restante se acidifica con ácido acético glacial a pH 6 y se extrae con cloruro de metileno. El extracto de cloruro de metileno se lava luego 3 veces con agua, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora para proporcionar 2,80 g de 1-carboxi-1-(2,6-dimetilfenilamino)-3-t-bu-

tiltiopropano como un aceite viscoso.

Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento pero usando los correspondientes materiales de partida de lactonas en lugar de 3-(2,6-dimetilfenilamino)-gamma-butirolactona, se obtienen respectivamente los siguientes compuestos:

1-carboxi-1-(2,3,6-trimetilfenilamino)-3-t-butiltiopropano;

1-carboxi-1-(2-metoxi-6-metilfenilamino)-3-t-butiltiopropano; y

1-carboxi-1-naftilamino-3-t-butiltiopropano.

Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento pero en lugar de preparar el tiolato in situ, las sales de tiolato: aliltiolato potásico, benciltiolato amónico y naftiltiolato sódico se hacen reaccionar respectivamente de forma directa con cada uno de los materiales de partida de butirolactona usados anteriormente para dar los correspondientes análogos tioetileno, tiobenceno y tionaftileno de cada uno de los productos anteriores.

#### EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la segunda etapa del presente proceso.

En este ejemplo, se disuelven 1,1 gr (0,0037 moles) de 1-carboxi-1-(2,6-dimetilfenilamino)-3-t-butiltiopropano en 10 ml de cloruro de metileno conteniendo 0,56 gr (0,0554 moles) de trietilamina. La mezcla se enfria a 0°C y se mezclan gota a gota con la misma 0,44 gr (0,0041 moles) de cloruro de metoxiacetilo y la mezcla resultante se agita a 0°C durante 10 min. La mezcla se calienta luego a temperatura ambiente durante 30 min y se vierte entonces en agua de hielo. La fase de cloruro de metileno se extracta, se lava una vez con ácido clorhídrico acuoso, dos veces con agua y se seca entonces sobre sulfato de magnesio y se evapora para dar 1,3 gr de 1-carboxi-1-(N-(2,6-dimetilfenil)-metoxiacetamido)-3-t-butiltiopropano, conteniendo una pequeña cantidad del derivado 1-metoxiacetiloxicarbonilo como un aceite. La conversión obtenida para esta etapa, basado en el material de partida carboxi es de 95% aproximadamente.

Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento pero utilizando respectivamente cada uno de los productos del ejemplo 1 como materiales de partida, se preparan respectivamente los correspondientes derivados metoxiacetamido de fórmula II.

5 Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento pero reemplazando respectivamente el cloruro de metoxiacetilo por cloruro de cloroacetilo, cloruro de ciclopropilcarbonilo, cloruro de benzoilo y cloruro de 2,3-epoxibutirilo, se preparan respectivamente los correspondientes análogos cloroacetamido, ciclopropiloamido, benzoilamido y 2,3-epoxibutiramido  
10 de cada uno de los compuestos anteriores.

### EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la tercera etapa del presente proceso.

En este ejemplo, se disuelven 1,7 gr (0,0046 moles) del producto 1-carboxi-1-(N-(2,6-dimetilfenil)-N-metoxiacetamido)-3-t-butiltiopropano  
15 preparado según el ejemplo 2 anterior, en 10 ml de cloruro de metileno anhidro. La mezcla se enfria a 0°C y se mezclan con la misma 0,317 gr (0,0023 moles) de tricloruro de fósforo. La mezcla se agita a 0°C durante 20 min y se calienta luego a temperatura ambiente y se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y se enfria por adición de hielo. La solución se  
20 decanta para eliminar una pequeña cantidad de precipitado sólido formado. La fase de cloruro de metileno se retira entonces y se lava secuencialmente con agua, carbonato sódico acuoso al 5% en peso, 2 veces con agua, ácido clorhídrico acuoso 1N y luego dos veces más con agua. La mezcla lavada se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora para proporcionar un gramo  
25 de 3-(N-metoxi-acetil-N-2,6-dimetilfenilamino)-gamma-butirotilactona como un aceite. El aceite se cristaliza entonces en alcohol isopropílico. El espectro infrarrojo y el espectro de resonancia magnética protónica del producto cristalino se obtiene resultando ser idéntico al espectro de una muestra de control de 3-(N-metoxiacetil-N-2,6-dimetilfenilamino)-gamma-butirotilactona.  
30

Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento pero usando los correspondientes productos del ejemplo 2 como materiales de partida, se preparan respectivamente los correspondientes derivados de butirotiolactona.

5

EJEMPLO 3A

Este ejemplo ilustra la tercera etapa del presente proceso empleando un agente ciclizante distinto al usado en el ejemplo 3.

10

En este ejemplo, se añade una solución que contiene 0,24 gr de ácido sulfúrico, 4 ml de tolueno y 6 ml de ácido acético, a 2,35 milimoles de 1-carboxil-1-(N-(2,6-dimetilfenil)-N-metoxiacetamido)-3-t-butiltiopropano. La mezcla se calienta luego a reflujo (110°C aproximadamente) durante 2 horas y se enfría y se lava 2 veces con 10 ml de agua. (Se añade una pequeña cantidad de cloruro de metileno para evitar la precipitación de los sólidos durante el lavado). La mezcla lavada se evapora luego hasta sequedad a 50°C para dar 3,65 gr de 3-(N-metoxiacetil-N-2,6-dimetilfenilamino)-gamma-butirotiolactona como un sólido. Los lavados acuosos se combinan y se extractan con cloruro de metileno. El extracto de cloruro de metileno se evapora hasta sequedad para dar 0,27 gr más de 3-(N-metoxiacetil)-N-2,6-dimetilfenilamino)-gamma-butirotiolactona como un sólido.

15

20

Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento pero usando los correspondientes productos del ejemplo 2 como materiales de partida, se preparan respectivamente los correspondientes derivados de butirotiolactona.

EJEMPLO 4

25

Los ejemplos 4-6 ilustran el presente proceso en donde la sal (I) se acila directamente sin conversión previa al ácido.

30

En este ejemplo, se añaden 9,5 gr (0,1 moles) de 2-metil-2-propanotiol a una lechada agitada que contiene 6 gr (0,1 moles) de metóxido sódico en 70 ml de 1,2-dimetoxietano anhidro a temperatura ambiente. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante unos 30 min (lo

5 cual se traduce en la producción de 2-metil-2-propano tiolato sódico) y luego se añaden 20,5 gr (0,1 moles) de 3-(2,6-dimetil-fenilamino)-gamma-butirolactona. La mezcla se calienta entonces a reflujo hasta que la lechada se convierte en una solución clara (aproximadamente 1 hora). La solución se evapora para separar el disolvente y el metanol subproducto, para dar 1-(2,6-dimetilfenilamino)-1-(2-t-butiltioetil) acetato de sodio (I) como un residuo.

10 Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento pero usando los correspondientes materiales de partida de 3-aril o arilamino-sustituido-gamma-butirolactona, se preparan respectivamente los siguientes compuestos:

1-(fenilamino)-1-(2-t-butiltioetilo) acetato sódico.

1-(4-fluorfenilamino)-1-(2-t-butiltioetilo) acetato sódico

1-(2-iodofenilamino)-1-(2-butiltioetil) acetato sódico

15 1-(2,6-diclorofenilamino)-1-(2-t-butiltioetil) acetato sódico

1-(2-metoxifenilamino)-1-(2-t-butiltioetil) acetato sódico

1-(2-metil-4-pentilfenilamino)-1-(2-t-butiltioetil) acetato sódico

1-(2,6-dibromofenilamino)-1-(2-t-butiltioetil) acetato sódico

20 1-(2-metil-3-clorofenilamino)-1-(2-t-butiltioetil) acetato sódico

25 Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento pero sustituyendo respectivamente el 2-metil-2-propanotiolato sódico preparado in situ con hex-4-eniltiolato potásico, di(metiltiolato) cálcico, y benciltillato amónico, se preparan respectivamente las correspondientes sales análogas de cada uno de los productos anteriores.

#### EJEMPLO 5

30 En este ejemplo, el residuo del ejemplo 4, consistente en 1-(2,6-dimetilfenilamino)-1-(2-t-butiltioetil) acetato sódico, se redisuelve en 250 ml de dimetoxietano y se calienta a reflujo. Se añaden luego

7,5 gr (0,1 moles) de N,N-dimetilformamida seguido por la adición de 9,5 gr (0,1 moles) de cloruro de acrilóilo, en cuyo momento la solución se torna a un color marrón claro. La mezcla se enfria a temperatura ambiente y se añaden otros 7,5 gr (0,1 moles) de N,N-dimetilformamida seguido por adición de otros 9,5 gr (0,1 moles) de cloruro de acrilóilo. La mezcla se refluxe entonces durante 1 hora y media y se evapora luego bajo vacío para separar el disolvente. El residuo se enlecha con éter dietílico, se filtra sobre tierra de diatomeas y se evapora para proporcionar anhídrido de ácido acrílico-1-(N-(2,6-dimetilfenil)-N-acrilóilamino)-1-(2-t-butiltioetilo) acético como un residuo.

Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento usando los correspondientes productos del ejemplo 4, como materiales de partida, se preparan respectivamente los siguientes compuestos:

anhídrido de ácido acrílico-1-(N-fenil-N-acrilóilamino)-1-(2-t-butiltioetil-acético);

anhídrido de ácido acrílico-1-(N-(4-fluorofenil)-N-acrilóilamino)-2-t-butiltioetil-acético

anhídrido de ácido acrílico-1-(N-(2,6-diclorofenil)-N-acrilóilamino)-2-t-butiltioetil-acético

anhídrido de ácido acrílico-1-(N-(2-metoxifenil)-N-acrilóilamino)-2-t-butiltioetil-acético

anhídrido de ácido acrílico-1-(N-(2-metil-4-pentilfenil)-N-acrilóilamino)-2-t-butiltioetil-acético

anhídrido de ácido acrílico-1-(N-(2,6-dibromofenil)-N-acrilóilamino)-2-t-butiltioetil-acético

anhídrido de ácido acrílico-1-(N-(2-metil-3-clorofenil)-N-acrilóilamino)-2-t-butiltioetil-acético

Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento pero en lugar de utilizar cloruro de acrilóilo se utiliza respectivamente cloruro de acetilo; cloruro de cicloroacetilo; cloruro de hidroxiaacetilo; cloruro de

metoxiacetilo; cloruro de metiltioacetilo; feniltioacetilo; fenoxiacetilo; cloruro de 2,6-dimetilfenilacetilo; cloruro de 4-etoxifenilacetilo; y cloruro de 2,3-epoxibutirilo, se preparan, por ejemplo, respectivamente, los correspondientes derivados diacilo de cada uno de los compuestos anteriores:

anhidrido de ácido acético-1-(N-(2,6-dimetilfenil)-acetamido)-2-t-butiltioetil acético

anhidrido de ácido dicloroacético-1-(N-fenil-dicloroacetamido)-2-t-butiltioetil acético

anhidrido de ácido hidroxiaacético-1-(N-(4-fluorofenil)-hidroxiaacetamido)-2-t-butiltioetil acético

anhidrido de ácido metoxiacético-1-(N-(2,6-dimetilfenil)-metoxiaacetamido)-2-t-butiltioetil acético

anhidrido de ácido metiltioacético-1-(N-(2,6-diclorofenil)-metiltioacetamido)-2-t-butiltioetil acético

anhidrido de ácido feniltioacético-1-(N-(2-metoxifenil)-feniltioacetamido)-2-t-butiltioetil acético

anhidrido de ácido fenoxiacético-1-(N-(2-metil-4-pentilfenil)-fenoxiaacetamido)-2-t-butiltioetil acético

anhidrido de ácido (2,6-dimetilfenil)acético-1-(N-(2,6-dibromofenil)-(2,6-dimetilfenil)acetamido)-2-t-butiltioetil acético

anhidrido de ácido (2-etoxifenil)acético-1-(N-(2-metil-3-clorofenil)-(4-etoxifenil)acetamido)-2-t-butiltioetil acético

anhidrido de ácido 2,3-epoxibutírico-1-(N-(2,6-dimetilfenil)-2,3-epoxibutiramida)-2-t-butiltioetil acético, etc.

#### EJEMPLO 6

En este ejemplo, el residuo de anhídrido de ácido 1-acrílico-1-(N-(2,6-dimetilfenil)-N-acriloilamino)-2-t-butiltioetil acético del ejemplo 5, se mezcla con 200 ml de dimetoxietano y luego se añaden lentamente 42 g (0,3 moles) de cloruro fosforoso. La mezcla resultante se enfría a unos

8°C y se agita luego a temperatura ambiente durante la noche (unas 12 horas). El análisis cromatográfico de capa fina de una pequeña muestra de lo anterior, muestra la presencia de algunos materiales de partida sin reaccionar (es decir, el derivado butiltiopropano) y otros dos productos. La mezcla de reacción se calienta entonces a reflujo durante 24 horas y se evapora luego para separar el disolvente. El residuo se disuelve en cloruro de metileno y se lava con bicarbonato sódico saturado para neutralizar los componentes ácidos y luego se lava con agua y se seca sobre sulfato de magnesio. El cloruro de metileno se retira entonces por evaporación para dar un residuo oleoso. El residuo oleoso se cromatografía sobre 250-gr de gel de sílice eluyendo secuencialmente con eter de petróleo; 95% de eter de petróleo y eter etílico; 90% de eter de petróleo y eter etílico; 75% de eter de petróleo y eter etílico. La columna de gel de sílice se eluye entonces adicionalmente con 50% de eter de petróleo y eter etílico para dar 3 gr aproximadamente de 3-(N-acriloil-N-2,6-fenilamino)-gamma-butirotiolactona.

Similarmente, y siguiendo el mismo procedimiento, se convierten respectivamente los productos del ejemplo 5 a los correspondientes derivados gamma-butirotiolactona, por ejemplo:

- 3-(N-acriloil-N-2,6-diclorofenilamino)-gamma-butirotiolactona;
- 3-(N-acriloil-N-(2-metil-3-clorofenil)-amino)-gamma-butirotiolactona;
- 3-(N-dicloroacetil-N-fenilamino)-gamma-butirotiolactona;
- 3-(N-metoxiacetil-N-2',6'-dimetilfenilamino)-gamma-butirotiolactona;
- 3-(N-feniltiacetil-N-2'-metoxifenilamino)-gamma-butirotiolactona;
- 3-(N-(2,6-dimetilfenil)acetil)-N-(2,6-dibromofenil)-amino)-gamma-butirolactona;
- 3-(N-(2,3-epoxibutiril)-N-(2,6-dimetilfenil)amino)-gamma-butirotiolactona; etc.

#### EJEMPLO 7

En este ejemplo, se repiten los procedimientos de los ejemplos

2 y 5 pero empleando los correspondientes bromuros de acilo en lugar del cloruro de acilo. Muestras de los productos resultantes de fórmula II se convierten entonces respectivamente a los correspondientes compuestos de fórmula III aplicando el procedimiento del ejemplo 3 y los procedimientos del ejemplo 3A.

#### EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra el proceso alternativo de la invención.

A. A 6,5 gr de t-butilmercaptida sódico se añade una solución de 11,89 gr de 3-(N-2,6-dimetilfenilamino)-gamma-butirolactona en dimetoxietano. La solución se refluye durante 4 horas y se separan. El residuo se disuelve en agua, se acidifica con ácido clorhídrico y se extrae con cloruro de metileno. La fase orgánica se recoge, se seca sobre sulfato de magnesio y se separa para dar 15,2 gr de aceite viscoso (el espectro IR muestra la presencia de  $-CO_2H$ ).

B. Una porción de 5 gr del aceite se agita en 10 ml (15,7 gr) de tricloruro de fósforo a temperatura ambiente durante 2 días. El exceso de tricloruro de fósforo se separa a 60°C y el residuo se disuelve en cloruro de metileno, se lava con agua y se seca. El residuo se purifica sobre una columna de gel de sílice para dar 1,31 gr de 3-(N-2,6-dimetilfenilamino)-gamma-butirolactona (rendimiento 34,8%).

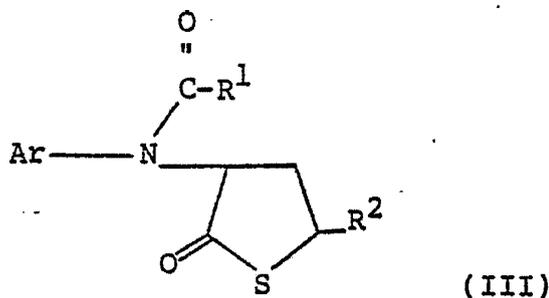
C. El producto de la etapa B se acila entonces por el procedimiento descrito en el ejemplo 2 anteriormente, para dar 3-(N-metoxiacetil-N-2,6-dimetilfenilamino)-gamma-butirolactona.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto que no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

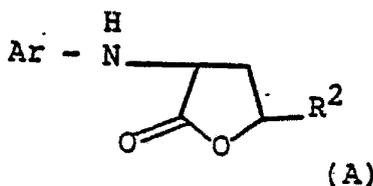
1.- Procedimiento para preparar butirotiolactonas,

de fórmula:



5 en donde Ar es arilo o arilo sustituido que tiene de 1 a 4 sustituyentes elegidos independientemente entre fluor, cloro, bromo, iodo, alquilo inferior y alcoxi inferior; R<sup>1</sup> es alquilo inferior, alcoxi inferior, cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono, epoxialquilo inferior, alqueno inferior, alquenoiloxi inferior, hidroximetilo, haloalquilo que tiene  
 10 de 1 a 3 sustituyentes halo y de 1 a 6 átomos de carbono; alcoxialquilo inferior, alquiltioalquilo inferior, feniltioalquilo inferior, fenoxialquilo inferior, feniltioalquilo inferior o fenoxi(sustituido) alquilo inferior que tiene 1 ó 2 sustituyentes en el anillo elegidos independientemente entre fluor, cloro, bromo, iodo, alquilo inferior y alcoxi inferior; y R<sup>2</sup> es hidrógeno, cloro, bromo, alquilo inferior, fenilo, fenilo sustituido que tiene 1 ó 2 sustituyentes en el anillo elegidos independientemente entre fluor, cloro, bromo o alquilo inferior; caracterizado porque comprende las etapas de:

15 (a) poner en contacto la correspondiente arilamino-gamma-butirolactona de fórmula:

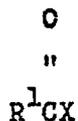


20 en donde Ar y R<sup>2</sup> se definen como anteriormente, con una sal tiolato, bajo condiciones reactivas, para dar con ello la correspondiente sal

1-(aril-amino)-3-tiopropano-1-carboxilato;

(b) poner en contacto dicha sal carboxilato con un ácido, bajo condiciones reactivas, para proporcionar con ello el correspondiente 1(aril-amino)-1-carboxi-3-tiopropano;

5 (c) poner en contacto dicho 1-(aril-amino)-1-carboxi-3-tiopropano con haluro de acilo de fórmula



en donde R<sup>1</sup> se define como anteriormente y X es cloro o bromo;

10 (d) poner en contacto el producto N-acilamino de la etapa (c) con un agente ciclizante capaz de convertir ácidos o ésteres carboxílicos a haluros de ácido, bajo condiciones reactivas, para dar con ello el correspondiente compuesto de fórmula III.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula (A) es 3-(2,6-dimetilfenil-amino)-gamma-butirolactona.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal tiolato es un tiolato de metal alcalino.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal tiolato es 2-metil-2-propanotiolato de sodio.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (c) se efectua a temperaturas de 0 a 120°C aproximadamente.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (a) se efectua en un líquido orgánico inerte, a temperaturas de 20 a 200°C.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (c) se efectua en un disolvente orgánico inerte.

17.- Procedimiento para preparar butirotiolactonas,  
tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid,

4 JUN. 1982

CHEVRON RESEARCH COMPANY

J. M. SUÑEZ ABENO Y PARRA

v. Firmador J. Suarez Diaz

