



(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	<b>464205</b>	
(22) FECHA DE PRESENTACION	16-11-77	

Case E. 2338

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
29417 A/76	17 Noviembre 1976	Italia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO4D	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMINAS AROMATICAS SUBSTITUIDAS"

(71) SOLICITANTE (S)

AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI - ACNA S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Largo Guido Donegani 1/2 MILAN (Italia)

(72) INVENTOR (ES)

Massimo Stolfi  
Enzo Rosati  
Saverio Frigerio

(73) TITULAR (ES)

AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI - ACNA S.p.A.

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

UNE A - 4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que obran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. **PLACASE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA**

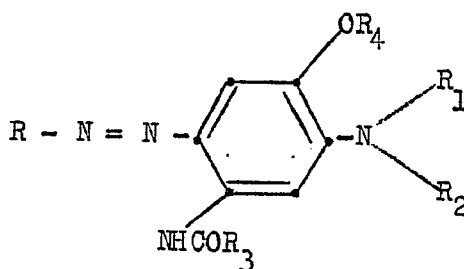
20 JUN. 1978

BAD ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de aminas aromáticas sustituidas, que es particularmente simple y selectivo.

5 Estos productos son de gran interés para el campo de "fine chemicals" y, sobre todo, en el campo de los colorantes, por cuanto son productos intermedios básicos para su síntesis. Mas particularmente, dichos productos se utilizan para la preparación de colorantes azo de la fórmula general:



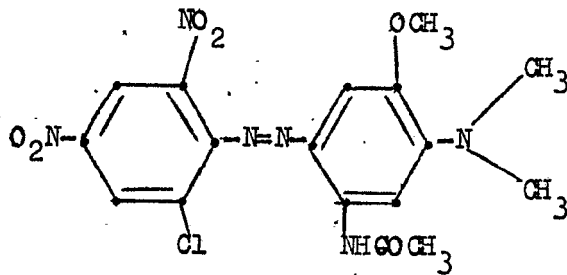
en donde

20 R representa el radical de un componente diazo de la serie bencénica, naftalénica o heterocíclica, diversamente substituidos, y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, y R<sub>4</sub> representan radicales alquílicos.

25 Un colorante azo particularmente valioso, derivado de los compuestos intermedios de la fórmula general (I), es por ejemplo el colorante de la fórmula siguiente:

---



10 que tiene excelentes características aplicativas para fibras de poliéster.

15 El procedimiento conduce a la síntesis de derivados amino-bencénicos trisustituídos en las posiciones 1, 2, 4 y consiste en tratar un substrato aromático - 1,4-di-sustituído con una N-halogen-amina apropiada en un sistema de tipo Redox conteniendo sales, como por ejemplo, sales ferrosas, cuprosas o titanosas, y un ácido fuerte inorgánico, tal como por ejemplo ácido sulfúrico, o un ácido fuerte orgánico tal como por ejemplo ácido trifluoro-acético, o sus mezclas con ácido acético.

20 El procedimiento de conformidad con este invento se lleva a cabo haciendo reaccionar un benceno - 1,4-di-sustituído en disolventes apropiados de naturaleza ácida (por ejemplo  $H_2SO_4$  concentrado, mezclas de  $H_2SO_4$  - disolvente, en donde el disolvente puede ser, por ejemplo,  $H_2O$ , metanol, ácido acético, etc., y en donde la concentración en peso del ácido sulfúrico es por lo menos igual al 25% de la mezcla total), con N-cloroaminas apropiadas, en presencia de un catalizador del tipo REDOX, por ejemplo  $FeSO_4$ , a temperaturas mas o menos

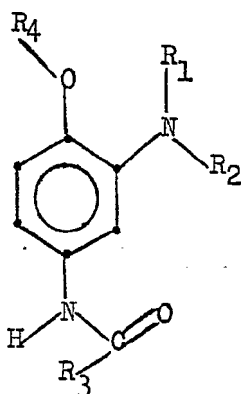
25

bajas, por ejemplo entorno de la temperatura ambiente.

La N-halogen-amina puede ser, por ejemplo, N-clorometilamina, N-cloro-dimetilamina, N-cloro-metil-etilamina, N-cloro-metil-bencilamina, N-cloro-piperidina, N-cloro-N'-metilpiperacina y similares.

Uno de los substituyentes del anillo bencénico es un grupo etérico o etérico-substituido tal como, por ejemplo,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  y similares. El otro es un grupo amídico o amídico-substituido, por ejemplo:  $\text{NHCOCH}_3$ ,  $\text{NHCOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{NHCOCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ .

Este procedimiento es particularmente efectivo para substratos aromáticos para-disubstituidos con un grupo etérico y un grupo acil-amídico, por cuanto se obtienen aminas aromáticas de la estructura general:



en donde  $\text{R}_1$  puede ser, hidrógeno, un alquilo de bajo peso molecular, un cicloalquilo, un cianoalquilo, un hidroxialquilo, un aralquilo.  $\text{R}_2$  puede ser: igual a  $\text{R}_1$  a excepción de hidrógeno.

Además,  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  pueden formar con H

también un ciclo, eventualmente substituido, conteniendo o careciendo de otros hetero-átomos.

$R_3$  puede ser: hidrógeno, alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo substituido o arilo substituido.

5  $R_4$  puede ser: alquilo, alquilo substituido, cicloalquilo.

10 Los substituyentes del alquilo, aralquilo y arilo pueden ser por ejemplo: halógeno, nitro, hidroxilo, nitrilo, un grupo amínico, carboxilo y sus derivados tal como carboxiamidas y carboxi-ésteres, ácidos sulfónicos y sus derivados tal como sulfonamidas ésteres sulfónicos, sulfonilo, etc.

15 Los productos de este tipo presentan, normalmente considerables dificultades de síntesis cuando se utiliza el método tradicional. Surge pues el problema de un procedimiento particularmente complejo que implica una alquilación final con alquil-sulfato o haluro de alquilo, de los intermediarios:



25

(compárese el caso en que  $R_4 = CH_3$ ,  $R_3 = CH_3$  Beilst. 13 II, 1341)

En efecto, es bien conocido que la N-dialquilación de una amina aromática constituye un proceso

escasamente selectivo debido a la formación contemporánea de la amina secundaria y de la sal amónica cuaternaria. Para evitar este inconveniente, T.L. Kruger y col. [Jr. Org. Chem. 40, 77 (1975)] se ha sugerido utilizar, en el caso de varias aminas similares (metoxi-halogen y nitro-  
5 -anilinas), una completa metilación a sal amónica cuaternaria con la separación sucesiva del tercer grupo metílico mediante destilación en corriente de vapor en un medio fuertemente básico.

10 La técnica de síntesis para N-alquilaminas aromáticas mediante la aminación de substratos aromáticos con cloroamina en presencia de una sal reductora (sal ferrosa, cuprosa o tinanosa) en un medio de reacción ácido, se ha descrito en la patente estadounidense nº 3.483.255,  
15 en donde se alquilaminan compuestos aromáticos no sustituidos tal como benceno, tolueno, naftaleno o sus derivados monosustituidos con cloro, bromo, yodo, -OCH<sub>3</sub>, etc. (columna 1, línea 25 y siguientes de la patente citada.)

20 La peticionaria ha descubirto ahora, sorprendentemente, que dicha técnica de síntesis es posible y esta acompañada de una elevada selectividad también cuando la aminación se lleva a cabo sobre bencenos 1,4-disustituidos con sustituyentes que son distintos entre sí,  
25 pero que tienen el mismo efecto de activación frente a la aminación, por lo que es razonablemente previsible la formación de dos isómeros.

El procedimiento se lleva a cabo, de preferencia, a la presión ambiente. La gama de temperatura

dentro de la cual se produce la reacción, es muy amplia; así pues, por ejemplo, se obtienen buenos resultados entre 0° y 40°C con derivados acílicos de fenetidina, y con alcoxianilidas en general.

5                    La relaciones molares entre N-cloro-aminas y los substratos aromáticos varían según la síntesis. Son más comunes las relaciones comprendidas entre 1:3 y 3:1, con preferencia para un modesto exceso de cloroamina.

10                   El catalizador puede variar con respecto a la N-cloroamina de 1:1 a 1:100 en moles, según los casos, comprendido, de preferencia, entre 1:1,2 y 1:50.

15                   Asimismo, con respecto a la cantidad de la mezcla de ácido pueden utilizarse las más diversas relaciones con respecto al substrato aromático.

Los procedimientos para llevar a cabo el procedimiento son los siguientes.

20                   En un reactor equipado con agitador y provisto con termómetro, embudo con espita y un refrigerador, se introducen, por el orden expuesto:

- A) la mezcla de ácido
- B) el substrato aromático
- C) una solución de N-cloro-amina en la mezcla ácida y
- D) el catalizador.

25                   (En el caso de utilizarse ácido sulfúrico de una elevada concentración, debe tomarse la precaución de que la temperatura, durante la carga del substrato aromático y la solución de N-cloro-amina, sea lo suficientemente baja para evitar la sulfonación del propio substrato).

El catalizador se combina gradualmente, controlando la generación de HCl, el cual puede absorberse según técnicas convencionales (en el caso de substratos fácilmente sulfonables, cuando se opera con ácido sulfúrico altamente concentrado, es preferible controlar el aumento de la temperatura durante la adición del catalizador).

Una vez se ha detenido la generación de HCl, se descarga el contenido del reactor sobre hielo, bajo - agitación, y se extrae el producto de partida, caso de estar presente, de la solución ácida por medio de un disolvente apropiado, por ejemplo cloroformo.

Después de alcalinización con una solución alcalina concentrada, por ejemplo una sosa caústica al 30% se extrae el producto reaccional deseado con un disolvente apropiado .

La elección del disolvente está vinculada esencialmente al coeficiente de distribución del producto entre el disolvente y solución acuosa.

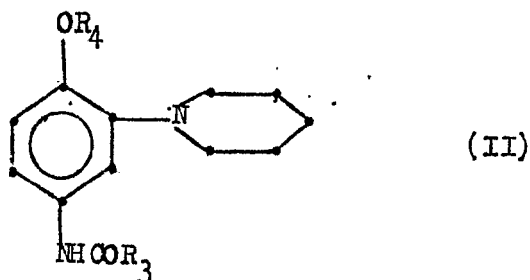
Las clases de disolventes pueden varias ampliamente puesto que, según la ocasión, pueden utilizarse: ésteres, cetonas, éteres, disolventes alifáticos o aromáticos clorados.

Después de la destilación del disolvente se obtienen los productos acabados, en general en estado de pureza ya útil para usos subsiguientes.

En determinados casos puede ser útil someter el producto deseado a una cristalización a partir de un disolvente apropiado o a una precipitación fraccionada tal como clorhidrato, sulfato, fosfato, etc.

Un objeto ulterior de este invento lo consti-  
tuyen los nuevos productos sintetizados con el procedi-  
miento antes descrito, en particular los productos de la  
fórmula general (II):

5



10

en donde:  $R_3$  y  $R_4$  tienen el significado indicado para  
la fórmula (I).

15

Los ejemplos que se exponen a continuación  
se ofrecen con fines puramente ilustrativos y en modo  
alguno deben tomarse como una limitación de los aspectos  
generales del concepto inventivo.

20

En dichos ejemplos, donde no se indique de  
otro modo, el término "partes" debe entenderse como  
expresado en unidades de peso. El rendimiento se calcula  
sobre la cantidad de N-cloroamina utilizada.

EJEMPLO 1.

25

En un reactor, equipado con agitador y  
provisto de refrigerante, termómetro y embudo de goteo,  
se cargaron: 220 partes de  $H_2SO_4$  concentrado y, mante-  
niendo la temperatura por debajo de  $10^{\circ}C$ , se adicionaron:  
27 partes de fenacetina (para-acetilfenetidina).  
Bajo agitación, se cargó luego:

68,5 partes de una solución sulfúrica de N-cloro-dimetil-  
-amina con concentración del 17,4 % igual a 11,9 partes -  
al 100%.

A continuación, por partidas se cargaron:

5 23 partes de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

La mezcla resultante se dejó reaccionar duran  
te 1 hora, después de lo cual el contenido del reactor se  
virtió en:

500 partes de hielo triturado.

10 Después de alcalinización con NaOH al 30%,  
se llevó a cabo la extracción con cloroformo y se destiló  
el disolvente.

Con ello se obtuvieron:

15 27,7 partes de 4-etoxi-3-N,N-dietilamino-acetanilida con  
un título del 91%. El rendimiento ascendió a alrededor  
del 76%.

20 El producto precipitado por medio de técni-  
cas convencionales como clorhidrato, rediseuelto en agua y,  
después de alcalinización, reextraído con cloroformo, mues  
tra un título del 99,2%. El punto de fusión (p.f.) es igual  
a 110°-112°C.

Se obtienen resultados similares cuando se  
utiliza como disolvente 110 partes o 60 partes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
concentrado.

25 La reacción se desarrolla con velocidad y  
rendimientos similares que cuando se utilizan cantidades  
que varían entre 4,2 y 23 partes de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

EJEMPLO 2.

En un aparato como el del ejemplo 1 se carga-

ron: 74 partes de  $H_2SO_4$  concentrado, manteniendo la temperatura por debajo de  $10^{\circ}C$ , adicionándose luego:

9 partes de fenacetina.

Con agitación se adicionaron luego:

5 23,8 partes de una solución sulfúrica de N-cloro-piperidina al 25,1% igual a 6 partes al 100%.

Por último se cargaron, por partidas:

7 partes de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ .

10 La masa reaccional se dejó reaccionar durante 30 minutos, después de lo cual se virtió el contenido del reactor en:

150 partes de hielo triturado.

Se llevó a cabo una extracción con cloroformo y luego se destiló en disolvente. De este modo se obtuvieron 4 partes de fenacetina sin reaccionar.

Después de alcalinización de las aguas y extracción con cloroformo, se destiló el disolvente y se obtuvieron:

7,4 partes de 3-piperidino-4-etoxi-acetanilida.

20 Título: 93%, rendimiento: 52%; punto de fusión:  $141,5^{\circ}C - 143,5^{\circ}C$ .

### EJEMPLO 3.

En un aparato como el del ejemplo 1 se cargaron:

25 73 partes de ácido sulfúrico concentrado.

Manteniendo la temperatura por debajo de  $10^{\circ}C$ , se adicionaron:

8.25 partes de N-acetil-para-anisidina.

Luego, con agitación, se adicionaron lentamente

te:

23,8 partes de solución sulfúrica de N-cloro-piperidina con concentración del 25,1% igual a 6 partes al 100%.

Por partidas se adicionó luego:

5 7 partes de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y luego se dejó reaccionar la mezcla durante 1 hora.

A continuación se vertió el contenido del reactor sobre:

10 150 partes de hielo triturado y, después de extracción con cloroformo y destilación del disolvente se obtuvo:

2,7 partes de producto de partida sin reaccionar.

Se alcalinizaron las aguas con NaOH al 30% y se efectuó la extracción con cloroformo.

15 Después de la destilación del disolvente se obtuvieron 8,3 partes de 4-metoxi-3-piperidino-acetanilida. Título: 92%; rendimiento: 62%; punto de fusión: 156°-159°C.

#### EJEMPLO 4.

20 Se procedió como en el ejemplo 3. Se varió únicamente el tipo de N-cloro-amina.

Se utilizaron:

19,4 partes de una solución sulfúrica de N-cloro-dimetilamina con concentración del 20,5%, igual a 4 partes al 100%

Se obtuvieron:

25 11 partes de 4-metoxi-3-N,N-dimetilamino-acetanilida. Título: 93,8%; rendimiento: 99%; punto de fusión: 109°-111°C.

#### EJEMPLO 5.

En un aparato similar al del ejemplo 1 se cargaron:

30 150 partes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

Manteniendo la temperatura por debajo de 10°C.

se adicionaron luego:

22,3 partes de ácido parametoxi-succinilánico.

Con agitación, se cargaron luego:

5 37,5 partes de solución sulfúrica de N-cloro-dimetilamina con concentración del 21,2% igual a 8 partes al 100%.

Luego, por partidas, se cargaron:

14 partes de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y el conjunto de la masa se mantuvo luego bajo agitación durante 2 horas.

10 A continuación se vertió el contenido del reactor en:

300 partes de hielo triturado.

La solución, titulada según métodos conocidos, contuvo:

15 19,5 partes (rendimiento del 73%) de ácido 4-metoxi-3-N,N-dimetilamino-succinilánico que, eluido con ácido silícico, mostró u R.F. de 0,3 con eluente de cloroformo 70, metanol 25, amoníaco a concentración del 17%, 5 partes por volumen.

#### EJEMPLO 6.

20 En un aparato como el del ejemplo 1, se cargaron:

75 partes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

Manteniendo la temperatura por debajo de 10°C, se adicionaron:

25 9 partes de para-metoxi-propioanilida.

A continuación se adicionaron lentamente:

19,1 partes de una solución sulfúrica de N-cloro-dimetilamina con concentración del 20,8%, igual a 4 partes al 100%.

Luego, por partidas, se cargaron:

7 partes de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y se mantuvo la mezcla bajo agitación durante 2 horas.

5 A continuación se vertió el contenido del reactor en:

150 partes de hielo triturado.

El contenido se extrajo con cloroformo, se destiló el disolvente y se recuperó:

2 partes de producto de partida sin reaccionar.

10 Después de alcalinización con NaOH con concentración del 30%, se efectuó la extracción con cloroformo.

Después de destilación se obtuvieron 10 partes de 4-metoxi-3-N,N-dimetilamino-propioanilida.

15 Título: 90,6%; rendimiento: 81,6%.

EJEMPLO 7.

En un aparato como el del ejemplo 1, se cargaron:

74 partes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

20 Manteniendo la temperatura por debajo de 10°C se adicionaron:

10 partes de 4-metoxi-cloroacetanilida.

Luego, bajo agitación se adicionaron:

25 19,1 partes de una solución sulfúrica de N-cloro-dimetil-amina con concentración del 20,8%, igual a 4 partes al 100%.

Por último, en partidas, se cargaron:

7 partes de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y el conjunto de la masa se dejó reaccionar luego durante 2 horas, después de lo cual

se vertió el contenido del reactor en:

150 partes de hielo triturado.

Luego se extrajo con cloroformo y se destiló el disolvente.

5 De este modo se obtuvieron:

3 partes de producto de partida sin reaccionar.

Después de alcalinización y extracción se destiló el disolvente y de este modo se obtuvieron:

10,7 partes de 4-metoxi-3-N,N-dimetilamino-cloroacetanilida.

Título 86%; rendimiento: 75,5%; punto de fusión: 105°-107°C.

#### EJEMPLO 8.

En el aparato del ejemplo 1 se cargaron:

15 74 partes de  $H_2SO_4$  concentrado.

Manteniendo la temperatura por debajo de 10°C se adicionaron:

9 partes de 4-metoxi-hidroxiacetanilida.

Luego, bajo agitación, se adicionaron:

20 19,1 partes de solución sulfúrica de N-cloro-dimetil-  
-amina con concentración del 20,8%, igual a aproximadamen-  
te 4 partes al 100%.

Por último se cargó, por partida:

7 partes de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ .

25 Luego se dejó reaccionar esta mezcla duran-  
te 2 horas, después de lo cual se vertió el contenido del  
reactor en 150 partes de hielo triturado. Luego se extra-  
jo con cloroformo y se destiló el disolvente. De este mo-  
do se obtuvieron:

0,6 partes de producto de partida sin reaccionar.

Después de alcalinización y extracción se extrajo el disolvente y se obtuvieron:

5 8,9 partes de 4-metoxi-3-N,N-dimetilamino-hidroxi-acetanilida.

Título: 93,7%; rendimiento: 74,5%.

EJEMPLO 9.

10 En un aparato como el del ejemplo 1 se cargaron:

74 partes de  $H_2SO_4$  concentrado.

Manteniendo la temperatura por debajo de 10°C.

se adicionaron:

15 11,3 partes de 4-metoxi-benzanilida. Luego, bajo agitación, se adicionaron:

19,1 partes de una solución sulfúrica de N-Cl-dimetilamina con concentración del 20,8%, igual a 4 partes al 100%.

Luego, por partidas, se cargaron 7 partes de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ .

20 Luego se dejó reaccionar esta mezcla durante 2 horas, después de lo cual se vertió el contenido del reactor en:

150 partes de hielo triturado.

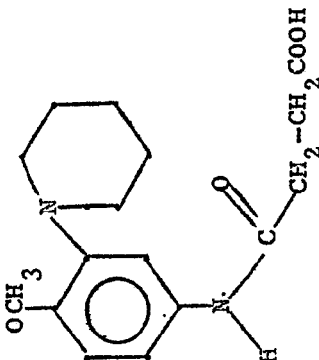
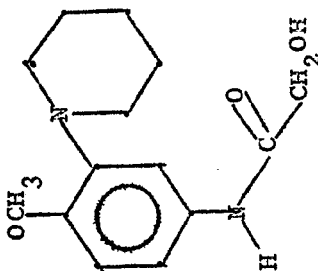
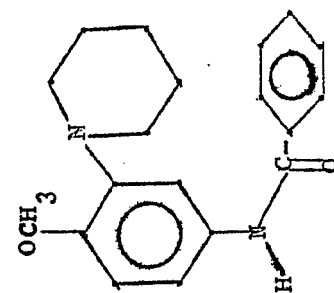
25 A continuación se extrajo la masa reaccional con cloroformo y se destiló el disolvente.

De este modo se obtuvieron:

11,5 partes de 4-metoxi-3-N,N-dimetilamino-benzanilida.

Título: 95,5%; rendimiento: 81,4%; p.f. = 161° - 162,5°C.

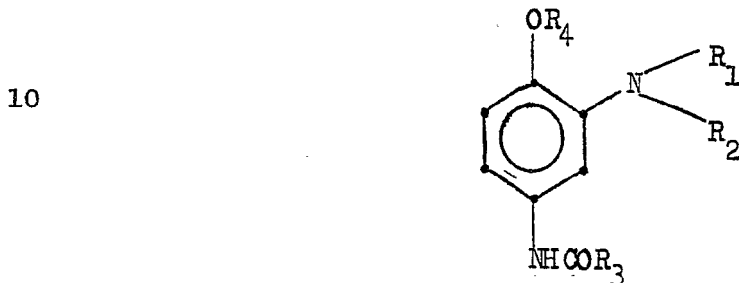
Procediendo de igual modo que en el ejemplo 3 se prepararon los productos siguientes:

<u>EJEMPLO</u> nº	<u>Fórmula</u>	<u>Rendimiento</u> %	<u>R.f.</u> °C	<u>Cromatografías</u>
10		40 %	-	Eluido sobre ácido silícico, muestra una R.F. de 0,4 con eluyente: cloroformo 70, metanol 25,5 partes en volumen de amoniaco al 17%. UNITARIO
11		73 %		Elución sobre ácido silícico, muestra una R.F. de 0,2 con eluyente: benceno 79, metanol 14, ácido acético 7. UNITARIO
12		50 %	148º-150º	Elución sobre ácido silícico, muestra una R.F. de 0,3 con eluyente: benceno 79, metanol 14, ácido acético 7. UNITARIO

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se  
declararan nuevas y de propia invención las siguientes rei  
vindicaciones con prioridad de la solicitud de patente ita  
liana nº 29417 a/76 del 17 de Noviembre de 1976.

1.- Procedimiento para la preparación de a-  
minas aromáticas substituidas de la fórmula general:



15

en donde:

- R<sub>1</sub> = H, alquilo con C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>, cicloalquilo, cianalqui  
lo, hidroxialquilo, aralquilo;
- 20 R<sub>2</sub> = R<sub>1</sub> a excepción de H;
- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, junto con N pueden formar también un ciclo  
eventualmente substituido conteniendo o carecien  
do de otros heteroátomos;
- R<sub>3</sub> = H, alquilo, arilo, aralquilo, alquilo substitui  
do, arilo substituido, cicloalquilo;
- 25 R<sub>4</sub> = alquilo, alquilo substituido, cicloalquilo,  
caracterizado porque se hace reaccionar un benceno 1,4-di-  
substituido por un grupo etérico y un grupo acilamínico  
con una N-cloroamina en un sistema del tipo Redox, y en -

un medio reaccional que es ácido mediante un ácido fuerte.

5 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se selecciona para mantener el medio reaccional ácido como ácido fuerte uno del grupo constituido por: ácido sulfúrico, ácido trifluoroacético y su mezcla con ácido acético y en el cual el sistema de tipo Redox se forma con una sal elegida del grupo constituido por sales ferrosas, sales cuprosas y sales titanosas.

10 3.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque preferentemente el medio reaccional ácido contiene sulfato ferroso.

15 4.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto aromático 1,4-di-substituido por el grupo etérico de partida es de la fórmula general.



25

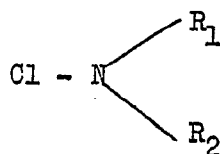
en donde

$R_3$  y  $R_4$  tienen el significado dada en la reivindicación 1.

30 5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en su realización

ción las N-cloroaminas de partida son de la fórmula general.

5



10

en donde

$\text{R}_1$  = H, alquilo de bajo peso molecular, cicloalquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo;

$\text{R}_2$  =  $\text{R}_1$  a excepción de H;

15

$\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$ , junto con N pueden formar un ciclo, eventualmente substituido, conteniendo o careciendo de otros eteroátomos.

20

6.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque preferentemente la reacción tiene lugar en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado o en mezcla con disolventes, en donde se utiliza el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en una concentración ponderal de por lo menos el 25%.

25

7.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización preferente la N-cloro-amina participa en la reacción en relaciones molares comprendidas entre 1:3 y 3:1 con respecto al benceno 1,4-disubstituido.

8.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su

pey

realización la relación molar del sulfato ferroso informa el sistema Redox varía, con respecto a la N-cloro-amina, de 1:1 a 1:100 en moles, pero de preferencia varía de 1:1,2 a 1:50.

9.- Procedimiento para la preparación de a minas aromáticas substituidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 16 Noviembre 1977

p.a.

mc.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO