



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO 472.550	(10) A 1
(22) FECHA DE PRESENTACION 14.8.78		

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 878,835	17.2.78	ESTADOS UNIDOS
825,345	17.8.77	ESTADOS UNIDOS

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE NITROSAMINAS CONTENIDAS EN LAS DINITROANILINAS"

(71) SOLICITANTE (S)

ELI LILLY AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

307 East McCarty Street - Indianapolis, Indiana 46206 - ESTADOS UNIDOS

(72) INVENTOR (ES)

Richard Frank Eizember, de nacionalidad estadounidense.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 La presente invención está dirigida a un procedimien
to para la separación de nitrosaminas a partir de dinitro-
anilinas.

5 La Russian Chem. Rev. 40 (1) 34-50 (1971 Eng.), rev
sa las químicas de las N-nitrosaminas alifáticas, en térmi
nos generales. Entre otros tópicos, se describe la reacti
vidad de las nitrosaminas. El artículo alude a la reacción
de bromo y ácido sulfúrico con nitrosaminas. El artículo
de Lieb. Ann. 151 366 (1969) indica que la nitrosodibencila
10 mina se disolvió en bromo; los productos fueron dibencila-
minas mono- y di-bromadas. Se indica el ácido bromhídrico
que es un agente de dinitrosación efectivo (Chem. Abst. -
6 2434-5 y Arzneimittel Forsch 20 1513). El empleo de
Br₂Cl₂ y otros compuestos utilizados como agentes de dini-
15 trosación en esta solicitud, no se ha reportado previamente.

 La clase de compuestos de dinitroanilina incluye nume
rosos herbicidas comerciales. Recientemente, se ha desarro
llado un nuevo dispositivo analítico, conocido como el Ana
lizador de Energía Térmica (AET), (J. Chromatogr. 107
20 (1975), 351 y las referencias ahí citadas; y "N-Nitroso
Compounds in the Environment", IARC Scientific Publication
9 (International Agency for Research on Cancer, Lyon,
1974), página 40). El AET analiza específicamente el grupo
nitroso (-NO) y es capaz de detectar el grupo nitroso a con
25 centraciones tan bajas como 0,02 ppm - mucho más bajas que
las técnicas analíticas anteriores. El análisis de las di
versas dinitroanilinas por el AET revela que algunas de las
dinitroanilinas contienen cantidades muy pequeñas de nitro
saminas. La presencia de aún una cantidad muy pequeña de
30 nitrosamina se ve como indeseable, debido a que ciertas de

1 las nitrosaminas han mostrado ser carcinogénicas en anima-
les.

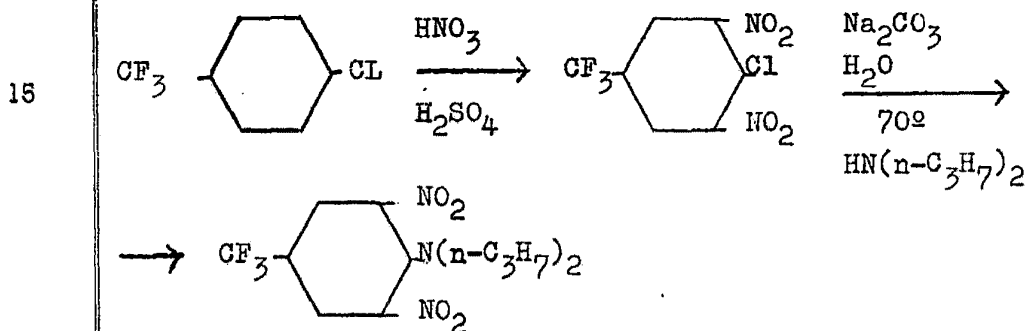
La presente invención proporciona un método para se-
parar nitrosaminas de dinitroanilinas. Esto se considera
5 una precaución deseable para proteger a los seres humanos
y al ganado de una fuente posible de dinitrosaminas.

Esta invención proporciona un procedimiento caracte-
rizado por poner en contacto una dinitroanilina que conten
ga nitrosamina, seleccionada entre el grupo que consiste en
10 trifluralina, isopropalina, benefina, butralina, tendimeta-
lina, flucloralina, profuralina, dinitramina, 4-trifluoro-
metil-2, 6-dinitro-3-cloro-N, N-dietilanilina, 4-metil-2,
6-dinitro-N, N-bis(2-cloroetil)-anilina, orizalina y nitra-
lina, (1) en fase líquida, (2) con un reactivo seleccionado
15 entre el grupo que consiste en bromo molecular, cloro mole-
cular, N-bromosuccinimida, N-clorosuccinimida, cloruro de
bromo, perbromuro de piridina, y perbromuro de bromuro de
piridinio, hasta que se ha reducido la concentración de la
nitrosamina.

20 La dinitroanilinas con las cuales puede practicarse
la presente invención (y sus nombres genéricos cuando estos
son disponibles) son (1) 4-trifluorometil-2, 6-dinitro-N,
N-di-n-propilanilina (trifluralina); (2) 4-isopropil-2,
6-dinitro-N,N-di-n-propilanilina (isopropalina); (3) 4-
25 trifluorometil-2, 6-dinitro-N-n-butyl-N-etilanilina (bene-
fina); (4) 4-ter-butyl-2, 6-dinitro-N-sec-butilanilina --
(butralina); (5) 3,4-dimetil-2,6-dinitro-N-(1-etilpropil)-
anilina (tendimetalina); (6) 4-trifluorometil-2,6-dinitro-
N-propil-N-(2-cloroetil)anilina (flucloralina); (7) 4-tri-
30 fluorometil-2, 6-dinitro-N-propil-N-(ciclopropilmetil) --

1 anilina (profluralina); (8) 4-trifluorometil-2,6-di-nitro
3-amino-N,N-dietilanilina (dinitramina); (9) 4-trifluoro-
metil-2,6-dinitro-3-cloro-N,N-dietilanilina (intermediario
de la dinitramina); (10) 4-metil-2,6-dinitro-N,N-bis(2-
5 cloroetil)anilina; (11) 4-sulfamoil-2,6-dinitro-N,N-di-n-
propil-anilina (orizalina); y (12) 4-(metilsulfonil)-2,6-
dinitro-N,N-di-n-propilanilina (nitralina). Las dinitro-
anilinas preferidas con las cuales se lleva a cabo la pre-
sente invención son trifluralina, isopropalina y benefina.

10 En términos generales, las dinitroanilinas se prepa-
ran mediante una ruta de reacción de la cual es típica para
la trifluralina, la siguiente:



20

Se cree que las pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno
que permanecen de la etapa de nitración reaccionan con una
porción de amina, durante la etapa de aminación, generando
pequeñas cantidades de nitrosamina, que pueden aparecer en
25 el producto final de dinitroanilina. Por lo tanto, cual-
quier contaminante de nitrosamina, se espera que sea el de-
rivado nitroso de la alquilamina empleada. Sin embargo, se
conjetura que pueden también formarse cantidades excelente-
mente pequeñas de aún otras nitrosaminas. Es deseable la
30 separación de las nitrosaminas, independientemente de la -

30

1 identidad, y el presente procedimiento cumple con este objetivo.

5 El mecanismo, mediante el cual opera el presente procedimiento, no se conoce con certeza. Sin embargo, se conoce que la nitrosamina se convierte, se "desnitrosa" a una sustancia que no contiene el grupo de nitrosamina, y se cree, pero no se ha probado aún que puede generarse NOBr o NOCl , como parte de la desnitrosación.

10 El presente procedimiento proporciona una reducción substancial en la concentración de nitrosamina, independientemente de la cantidad inicial de nitrosamina. El procedimiento se ha llevado a cabo con dinitroanilinas que contienen desde tan poco como 10 partes por millón de nitrosamina a tanto como varios miles de partes por millón de nitrosamina; la concentración de nitrosamina se reduce generalmente a la décima parte de la cantidad inicial o menos. En muchos casos, la concentración de nitrosamina se reduce a menos de 1 parte por millón.

20 El presente procedimiento se lleva a cabo en una fase líquida. En el caso de aquellas dinitroanilinas que funden a temperaturas inferiores, tales como por debajo de 140°C ., esta se logra preferiblemente calentando la dinitroanilina que contiene nitrosamina a su temperatura de fusión o aún un poco más elevada. La trifluralina funde a $54-55^{\circ}\text{C}$. y la benefina funde a $65-66^{\circ}\text{C}$. La isopropalina funde a aproximadamente 30°C ., pero debido a las impurezas menos es generalmente líquida a temperaturas ambiente. Adicionalmente, puede lograrse una fase líquida disolviendo la dinitroanilina que contiene nitrosamina, en un disolvente. Incluyen disolventes adecuados, alcoholes alifáticos tales como --

1 metanol y etanol; e hidrocarburos alifáticos halogenados
tales como cloroformo, cloruro de metileno y tetracloruro
de carbono. Los disolventes que son altamente reactivos
con cloro o bromo molecular, son inadecuados.

5 El cloro molecular y el bromo molecular son los reac-
tivos más adecuados, y de éstos se prefiere especialmente
el bromo. Sin embargo, puede también emplearse N-bromosuc-
cinimida, N-clorosuccinimida, cloruro de bromo, perbromuro
de piridinio, y perbromuro de bromo piridinio. La cantidad
10 de reactivo que va a emplearse no es crítica, en tanto la
cantidad sea suficiente para reducir la cantidad inicial de
nitrosamina a una cantidad menor. Cuando se emplea bromo,
son satisfactorios de 0,02 a 2,0 gramos de reactivo por 100
gramos de dinitroanilina; parecen ser los óptimos 0,2 gra-
15 mos de reactivo por 100 gramos de dinitroanilina. Cuando
se utiliza cloro, son satisfactorios de 15 ml./min. a 100
ml/min. de gas cloro por 100 gramos de dinitroanilina;
parecen ser óptimos 35 ml./min. de gas cloro por 100 gramos
de dinitroanilina. Cuando se emplean N-bromosuccinimida,
20 N-clorosuccinimida, cloruro de bromo, perbromuro de piridi-
na o perbromuro de bromuro de piridinio, son adecuadas can-
tidades de 0,05 a 5,0 gramos de reactivo por 100 gramos de
dinitroanilina.

25 La reacción puede conducirse a temperaturas compren-
didas en una amplia escala. En general, se emplean tempe-
raturas por debajo de 140°C., y se prefieren temperaturas
inferiores a 120°C. debido al riesgo mayor de las reaccio-
nes laterales a temperaturas superiores. Cuando se conduce
el procedimiento neto, la reacción se conduce a temperatu-
30 ras superiores a la temperatura de fusión de la dinitroani

1 lina particular. Cuando se conduce el procedimiento neto
con trifluralina, isopropalina y benefina, se han obtenido
buenos resultados a temperaturas de 70 a 90°C. para todos
los reactivos, excepto el cloro; con el cloro, se prefie
5 ren temperaturas de 90° a 120°C. La reacción puede llevar
se a cabo a presiones atmosféricas o a presiones elevadas.

La velocidad a la cual tiene lugar el presente proce
dimiento variará con la concentración de la nitrosamina, la
temperatura, el reactivo, la velocidad de su adición y otros
10 factores. Ni la presencia de agua sólo ni la presencia de
agua a un pH neutro ácido es dañina; sin embargo, la pre
sencia de agua a un pH alcalino es desventajosa, de manera
que se prefiere un pH de menos de 8 cuando está presente -
una cantidad significativa de agua en la mezcla de reacción.
15 El progreso de separación de la nitrosamina, puede revisar
se mediante cromatografía en gas o mediante análisis con
AET. La desnitrosación, se completa generalmente en menos
de una hora. Los estudios de tiempo del presente procedi
miento, han mostrado un descenso inicial en los niveles de
20 nitrosamina, seguido en algunos caso, por una ligera eleva
ción en los niveles de nitrosamina, en un tiempo de reac
ción prolongado. Se cree que la exposición prolongada de
(1) la dinitroanilina y (2) los productos de desnitrosación,
a las condiciones de reacción, puede dar como resultado una
25 formación de nitrosamina adicional. Por lo tanto, es desea
ble la reducción de los tiempos de reacción.

Quando la reacción se lleva a cabo en forma neta, no
se requiere de una operación posterior. Si se desea, la
operación es convencional como la forma de burbujeo de --
30 aire a través de la mezcla de reacción o de soplar aire -

1 sobre la superficie de la mezcla de reacción, seguido de un lavado con carbonato.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, y permitirán a aquellos expertos en la técnica, realizar la invención.

A menos que se anote de otra manera, la determinación de la concentración de nitrosamina en los siguientes ejemplos se hizo mediante un método cromatográfico en gas sensible a menos de aproximadamente 0,5 ppm. Una lectura "no detectable" (indicada a continuación como "N.D.") se considero que presentan menos de aproximadamente 0,5 partes por millón de nitrosamina. Se utilizó un cromatógrafo de gas Hewlett-Packard Modelo 5711A pero el método puede llevarse a cabo con cualquier aparato de cromatografía en gas, equipado con un detector de ionización de llama. La columna fue un serpentín de vidrio de 1,22 m. x 0,3 cm. de diámetro interno, embalado con 3 por ciento de Carbowax 20M sobre Chromosorb G AW DMCS de malla 100/120, operado a 100°C. Después de que se eluyó el pico de nitrosamina, la columna se calentó a 230°C., y se mantuvo ahí durante aproximadamente 15 minutos. La velocidad de flujo de helio fue de 60ml./min. Se empleo una muestra normal de aproximadamente la misma concentración de nitrosamina esperada en la muestra. Tanto la muestra normal como la muestra común se prepararon en cloruro de metileno.

Se indican así aquellos ejemplos que utilizan análisis con AET. Los análisis mediante éste método se llevaron a cabo esencialmente en los mismos procedimientos que se describieron en J. Chromatogr. 109 (1975), 271. En el contexto de la presente invención, se considera que este método

1 do es sensible a las concentraciones de nitrosamina tan bajas como aproximadamente 0,05 partes por millón. En donde el análisis de AET de las muestras indicadas a continuación no mostró nitrosamina, esto se informó como "N.D".

5 EJEMPLO 1: SEPARACION DE NITROSAMINA DE TRIFLURALINA, BROMO

Se fundió una porción de 30g. de una cantidad de trifluralina con un análisis promedio de 68 partes por millón de nitrosamina y 0,2 gramos (aproximadamente 10 gotas) de bromo. La mezcla se calentó a 70°C. y se mantuvo a esta temperatura, con agitación, durante 30 minutos. Se analizó una muestra en cuanto a nitrosamina; no pudo detectarse nada.

EJEMPLO 2: PREPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLURALINA, CANTIDAD MENOR DE BROMO.

15 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se agregaron únicamente 2 gotas (0,04 gramos) de bromo. Mediante cromatografía en gas, no se detectó nitrosamina. El análisis de AET mostró 0,03 ppm de nitrosamina.

20 EJEMPLO 3: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLURALINA, BROMO, TEMPERATURAS SUPERIORES, LAVADO CON CARBONATO.

Se calentó a 90°C. trifluralina (30 gramos de una muestra que contiene 14 partes por millón de nitrosamina). Se agregó bromo (0,1 gramos) y la mezcla de reacción se mantuvo a 90°C. con agitación, durante 30 minutos. La mezcla de reacción se lavó entonces con 5 ml. de una solución al 10% de carbonato de sodio. Las capas se separaron y se analizó en cuanto a contenido de nitrosamina una muestra de la capa orgánica. Mostró 1,4 partes por millón de nitrosamina. La capa acuosa se extrajo con 5ml. de cloruro de me-

1 tileno; se analizó una muestra del extracto en cuanto a contenido de nitrosamina y mostro 0,154g/ml.

EJEMPLO 4: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLURALINA, BROMO, OPERANDO CON AIRE.

5 Se calentó a 70°C. una muestra de 27g. de trifluralina que contiene 1750 partes por millón de nitrosamina, y se agregó bromo (0,2g). La mezcla de reacción se mantuvo a 70°C con agitación durante 55min. Durante los últimos 10min. se soplo aire sobre la superficie. Se tomo entonces una muestra y se analizó en cuanto a contenido de nitrosamina.

10

EJEMPLO 5: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLURALINA, BROMO, ESTUDIO DE TIEMPO.

Una porción de 100gramos de una cantidad de trifluralina con un análisis promedio de 68 partes por millón de nitrosamina, se calentó a 70°C. y se agrego bromo (0,2grs). La mezcla de reacción se mantuvo a 70°C. con agitación -- durante 2 horas. Se tomaron periódicamente muestras y se analizaron en cuanto a contenido de nitrosamina. Los resultados fueron los siguientes:

15

20

<u>Tiempo en el cual se tomo la muestra</u>	<u>Concentración de nitrosamina</u>
5 min	3,2 ppm
15 min	2,8 ppm
30 min	2,2 ppm
1 hora	14 ppm
2 horas	27 ppm

25

Se analizó otra muestra tomada a las 2 horas, en cuanto a trifluralina mediante cromatografía en fase de vapor, se determinó que era 97,2% pura.

30

EJEMPLO 6: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLU-

1 RALINA, CANTIDAD MAYOR DE BROMO.

Se calentó a 70°C. una porción de 30 gramos de una gran cantidad de trifluralina con un análisis promedio de 68 partes por millón de nitrosamina, y se agregó bromo --
5 (3,11 gramos). La mezcla de reacción se mantuvo a 70°C., con agitación, durante 30 minutos. La mezcla de reacción se volvió oscura y se observó algún material polimérico - obscuro. Se analizaron muestras en cuanto a la nitrosamina y en cuanto a la pureza de la trifluralina. No se detectó
10 nitrosamina; la pureza fue de 82'5%.

EJEMPLO 7: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLURALINA, BROMO, EFECTO DEL AGUA.

Se calentó a 70°C. una porción de 30 gramos de una gran cantidad de trifluralina con un análisis promedio de
15 68 partes por millón de nitrosamina, y se agregaron 6 gramos de agua. Se agregó bromo (0,2gramos). La mezcla de reacción se mantuvo a 70°C. con agitación, durante 30 minutos. Las capas se separaron. Un muestra la de la capa orgánica analizada en cuanto a contenido de nitrosamina se -
20 mostró menor que 1 parte por millón.

EJEMPLOS 8 y 9: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLURALINA, BROMO, CONDICIONES ACIDAS.

Se condujeron dos reacciones bajo condiciones idénticas, excepto que en una se utilizaron 0,5 ml. de ácido --
25 clorhídrico concentrado y en la otra, se utilizaron 0,5ml. de ácido sulfúrico al 50%.

En cada reacción, una porción de 30 gramos de una gran cantidad de trifluralina con un análisis promedio de 68 partes por millón de nitrosamina, agua (3ml.), y el
30 ácido respectivo, se mezclaron y se calentaron a 70°C. Se

1 agregó bromo (0,2 gramos), y la mezcla se mantuvo a 70°C.,
 con agitación, durante 30 minutos. Las capas se separaron
 entonces. La capa ácida se neutralizó y se extrajo con un
 volumen igual de cloruro de metileno. Se analizaron en -
 5 cuanto a contenido de nitrosamina, muestras de la capa de
 producto y el cloruro de metileno. Los resultados fueron
 los siguientes:

	<u>Acido</u>	<u>Concentración de nitrosamina</u>	
		<u>producto</u>	<u>extracto de clo ruro de metileno</u>
10	Ejemplo 8 (Acido clorhídri- co concentrado)	4,8 ppm	1,4 ug/ml.
	Ejemplo 9 (Acido sulfúrico al 50%) ND	N.D.	N.D.

EJEMPLO 10: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLU-
 15 RALINA, CLORO.

Se calentó a 70°C., una porción de 30 gramos de una
 gran cantidad de trifluralina, con un análisis promedio de
 68 partes por millón de nitrosamina. Se burbujeó gas cloro
 a la trifluralina, a una velocidad de aproximadamente 35ml/
 20 min. durante 30 minutos, y se burbujeó entonces aire a la
 trifluralina, durante otros 5 minutos. La trifluralina se
 mantuvo todo el tiempo a 70°C. Se analizó una muestra y -
 mostró 16 partes por millón de nitrosamina.

EJEMPLO 11: SEPARACION DENITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLURA
 25 LINA, CLORO A TEMPERATURA ELEVADA Y CON AGUA
 AGREGADA.

Se mezclaron y se calentaron a 90°C., agua(1 ml.) y
 una porción de 30 gramos de una gran cantidad de triflurali
 na con un análisis promedio de 68 partes por millón de ni-
 30 trosamina.

1 Se burbujeó gas cloro a la mezcla, a una velocidad de apro-
ximadamente 35 ml./min durante 30 minutos, burbujeándose
después aire durante 10 minutos. La mezcla de reacción se
mantuvo todo el tiempo a 90°C. Se analizó una muestra y
5 mostró 13 partes por millón de nitrosamina.

EJEMPLO 12: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLURA
LINA, ESTUDIO DE TIEMPO DE CLORO A TEMPERATURA
ELEVADA CON LAVADO CON CARBONATO.

Se calentó y se mantuvo a 110°C., una porción de 30
10 gramos de una gran cantidad de trifluralina, con un análi-
sis promedio de 68 partes por millón de nitrosamina. Se
agregó una solución de carbonato de sodio al 10% (2 ml.),
y se burbujeó cloro a una velocidad de 15 ml/min. Se toma
ron periódicamente muestras. De cada muestra, se separaron
15 capas, y la capa producida se analizó en cuanto a contenido
de nitrosamina. Los resultados fueron los siguientes:

<u>Tiempo cuando se tomó la muestra</u>	<u>Concentración de nitrosamina</u>
30 minutos	15 ppm
20 1 hora	28 ppm
2 horas	1,2 ppm

EJEMPLO 13: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLURA
LINA, N-BROMO-SUCCINIMIDA.

Se calentó a 70°C., una porción de 30 gramos de una
25 gran cantidad de trifluralina con un análisis promedio de
68 partes por millón de nitrosamina, y se agregaron 0,5 -
gramos de N-bromosuccinimida. La mezcla de reacción se man-
tuvo a 70°C. durante 30 minutos. Se analizó una muestra y
mostró 1,7 partes por millón de nitrosamina.

30 EJEMPLO 14: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE TRIFLURA

1 LINA, BROMO CON PRETRATAMIENTO DE TRIFLURALINA CON CARBONATO

Se fundió a una porción de 30 gramos de una gran cantidad de trifluralina con un análisis promedio de 68 partes por millón y se lavó con 15ml. de solución al 5 por ciento de carbonato de sodio. Las capas se separaron. Se agregó bromo (0,1 gramos) a la capa de trifluralina a 70°C., y la mezcla se mantuvo a 70°C. durante 30 minutos. Se analizó una muestra en cuanto a contenido de nitrosamina. No se detectó nada.

5 EJEMPLO 15: SEPARACION DE NITROSAMINA A PARTIR DE DINITRAMINA, BROMO.

A una muestra de 10 gramos de dinitramina que contiene 138 partes por millón de nitrosamina, a 110°C., se agregaron por debajo de la superficie 0,2 gramos de bromo. La mezcla de reacción se volvió oscura. Se agitó durante 30 minutos, y se separó una muestra de 2 gramos (designada A). Los 8 gramos restantes se agregaron lentamente a 60 ml. de cloruro de metileno y se agregaron 15 ml. de solución al 10 por ciento de carbonato de sodio. La capa orgánica se separó y el disolvente se separó en un evaporador giratorio durante 15 minutos a 45°C. (Muestra B.).

20 Cada muestra se analizó en cuanto a contenido de nitrosamina de EAT. Los resultados fueron los siguientes:

Muestra	Concentración de nitrosamina
A	< 0,2
B	0,3

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la separación de las nitrosaminas contenidas en las dinitroanilinas como impurezas,

1 estando seleccionadas dichas dinitroanilinas del grupo formado por trifluralina, isopropalina, benefina, butralina, tendimetalina, flucloralina, profluralina, dinitramina, 4-trifluorometil-2,6-dinitro-3-cloro-N,N-dietilanilina, 4-
5 metil-2,6-dinitro-N,N-bis (2 cloro-etil) anilina, orizalina y nitralina, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar en fase líquida la dinitroanilina que contiene la nitrosamina con un agente halogenante hasta que se haya reducido la concentración de nitrosamina, estando seleccionado dicho
10 agente halogenante del grupo formado por bromo molecular, cloro molecular, N-bromosuccinimida, N-clorosuccinimida, cloruro de bromo, perbromuro de piridina, y perbromuro de bromuro de piridinio hasta que se haya reducido la concentración de la nitrosamina.

15 2.- Un procedimiento según la reiv. 1, donde la dinitroanilina está seleccionada del grupo formado por trifluralina, isopropalina y benefina.

20 3.- Un procedimiento según la reiv. 1, donde la temperatura está comprendida entre la temperatura ambiente y 120°C.

4.- Un procedimiento según la reiv. 2 o 3 donde la temperatura esta comprendida entre 70°C y 90°C.

5.- Un procedimiento según las reiv. 2 ó 3 donde la temperatura esta comprendida entre 90°C y 120°C.

25 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reiv. 2 a 5 donde la dinitroanilina fundida constituye el líquido.

30 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reiv. 2 a 4 donde el procedimiento se realiza con un alcohol alifático o un hidrocarbano alifático halogenado.

1 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reiv. 2 a 4 y 6 a 7 donde el reactivo es bromo molecular.

9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reiv. 2,3,5,6 y 7 donde el reactivo es cloro molecular.

5 10.- Un procedimiento según la reiv. 2, donde la di-nitroanilina es trifluralina fundida, el agente halogenante es bromo molecular y la temperatura de reacción está comprendida entre 70 y 90°C.

10 11.- Un procedimiento según la reiv. 2, donde la dinitroanilina es trifluralina fundida, el agente halogenante es cloro molecular y la temperatura de reacción está comprendida entre 90 y 120°C.

15 12.- Un procedimiento según la reiv. 1, donde la di-nitroanilina está seleccionada del grupo formado por butralina, tendimetalina, flucloralina, profularila, dinitramina, 4-trifluorometil-2,6-dinitro-3-cloro-N,N-dietil-anilina, 4-metil-2,6-dinitro-N,N-bis(2cloroetil) anilina, orizalina, y nitralina.

20 13.- Un procedimiento según la reiv. 12, donde la temperatura está comprendida entre la temperatura ambiente y 140°C.

14.- Un procedimiento según la reiv. 12 o 13 donde la temperatura está comprendida entre 70°C y 90°C.

25 15.- Un procedimiento según las reiv. 12 o 13 donde la temperatura está comprendida entre 90°C y 120°C.

16.- Un procedimiento según una cualquiera de las reiv. 12 a 15 donde la dinitroanilina fundida constituye el líquido.

30 17.- Un procedimiento según una cualquiera de las reiv. 12 a 14 donde el procedimiento se realiza con un al-

1 alcohol alifático, o con un hidrocarbano alifático halogena-
do.

18.- Un procedimiento según una cualquiera de las
reiv. 12 a 14,16 y 17 donde el reactivo es bromo molecular.

5 19.- Un procedimiento según cualquiera de las reiv.
12,13,15,16 y 17 donde el reactivo es cloro molecular.


19.- Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

10 " UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE NITROSAMINAS CONTE
NIDAS EN LAS DINITROANILINAS "

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente Memoria Descriptiva que consta de diecisiete páginas
mecnografiadas.

15

Madrid, 14 de Agosto de 1978
BERNARDO UNGRIA
p.p.



20

25

30