



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 488570	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 14-2-80	

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 79/04482	15-2-79	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 85/00, 93/14	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ANILINAS SUSTITUIDAS EN POSICION META POR CLORO"
--

71 SOLICITANTE (S) RHONE-POULENC AGROCHIMIE (PH 479 ETR)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 14-20, rue Pierre Baizet, Lyon 9 ^o , Francia
--

72 INVENTOR (ES) Geprges CORDIER

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 73.856)

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar anilinas sustituidas por cloro en posición meta, por acción de hidrógeno sobre compuestos aromáticos nitrogenados más fuertemente halogenados.

5 La preparación de cloroanilinas sustituidas en posición meta, por reacción de policloroanilinas con hidrógeno, ha sido descrita en la patente francesa 2.298.531. El procedimiento descrito en ella requiere, sin embargo, la utilización de presiones elevadas y cantidades muy importantes de ácido clorhídrico, lo que presenta graves problemas de corrosión.

10

 Un objeto de la invención es suministrar un procedimiento que permite preparar anilinas sustituidas en meta por cloro, con buenos rendimientos, a partir de compuestos aromáticos nitrogenados más fuertemente halogenados.

15

 Otro objeto de la invención es suministrar un procedimiento para preparar anilinas sustituidas en meta por cloro, pudiendo utilizar este procedimiento como reactivo de partida tanto compuestos clorados nitrados (nitrobencenos sustituidos y homólogos) como aminados (policloroanilinas y homólogos).

20

 Otro objeto de la invención es suministrar un procedimiento para preparar anilinas sustituidas en meta por cloro, utilizando presiones moderadas.

25

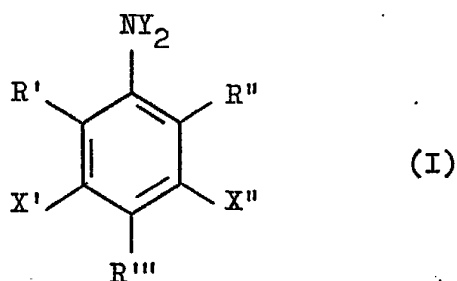
 Otro objeto de la invención es suministrar un pro

1 cedimiento para preparar anilinas sustituidas en meta por
cloro, utilizando temperaturas de reacción moderadas.

Aún otro objeto de la invención es suministrar un
procedimiento para preparar anilinas sustituidas en meta
5 por cloro, utilizando condiciones moderadamente corrosivas.

Otros objetos y ventajas de la invención aparece-
rán en el curso de la descripción siguiente.

Se ha hallado ahora que se podían alcanzar esos
objetos gracias a un procedimiento para preparar anilinas
10 sustituidas en posición meta por cloro, que consiste en ha-
cer efectuar una hidrogenación catalítica en fase líquida,
en medio ácido, en caliente, a presión, de derivados bencé-
nicos nitrogenados y clorados, en presencia de metales no-
bles del grupo VIII de la clasificación periódica, caracte-
15 rizado porque los derivados bencénicos tienen la fórmula:



20

en la que:

- Y representa el átomo de hidrógeno o el átomo de oxígeno
- X' y X'', idénticos o diferentes entre ellos, representan
cada uno un átomo de cloro o un radical alcoholo o arilo,
25 o aralcoholo o alcoxilo o aralcoxilo, eventualmente susti

1 tuido, pudiendo uno de los X' o X'' ser además un átomo
de hidrógeno. Cuando se preparan monoclороanilinas (meta-
cloroanilinas), uno solo de los sustituyentes X' o X''
5 representa el átomo de cloro; cuando se preparan dicloroa-
nilinas (dicloradas en meta), los dos símbolos X' y X''
representan el átomo de cloro.

- R', R'' y R''', idénticos o diferentes entre ellos, repre-
sentan cada uno un átomo de cloro o un radical alcoholo
o aralcoholo o alcoxilo o ariloxilo eventualmente susti-
10 tuido, representando al menos uno de esos tres símbolos el
átomos de cloro, pudiendo como máximo dos de los R', R''
o R''' ser además hidrogeno

y porque la reacción se efectúa en presencia de cationes me-
tálicos pesados; los cationes metálicos pesados utilizados
15 pertenecen prácticamente a una de las columnas 1b a 5a de la
clasificación periódica de los elementos (numeración de co-
lumnas según la edición de 1964 de "Handbook of Chemistry
and Physics", página B-2).

La reacción se efectúa, como se ha dicho, en fase
20 líquida; en la práctica se trabaja ventajosamente en presen-
cia de un disolvente mineral u orgánico, líquido e inerte
bajo las condiciones de trabajo. Por disolvente inerte se
entiende un disolvente que no reacciona químicamente. De
hecho, se prefiere utilizar agua.

25 La acidez del medio de reacción es generalmente

1 tal que el pH (en el caso de medio acuoso) es ventajosamente inferior a 1. La concentración de iones H^+ en el medio está generalmente comprendida entre 0,5 y 12 iones-g/l, y de preferencia entre 1 y 6 iones-g H^+ /l. Se pueden utilizar
5 concentraciones de ácido más elevadas, pero sin ventaja importante.

La acidez del medio de reacción se puede obtener con ácidos fuertes minerales tales como los ácidos sulfúrico, fosfórico o halohídricos, u orgánicos; sin embargo, se
10 prefiere la utilización de ácidos halohídricos, y más especialmente de ácido clorhídrico. En cualquier caso, dada la presencia de iones cloruro originados en la deshalogenación de hecho se trabaja en presencia de ácido clorhídrico, al menos parcialmente.

15 El procedimiento según la invención se efectúa en fase líquida (exceptuando, naturalmente, el catalizador a base de metal noble, que, con frecuencia, constituye una fase sólida). La fase líquida puede ser homogénea y constituir una solución: esta es una modalidad preferida, especialmente cuando Y es el átomo de oxígeno en la fórmula (I);
20 por tanto, tal fase líquida contiene los reactivos, los productos de reacción y el o los disolventes eventualmente presentes. También se puede trabajar con dos fases líquidas.

25 La presión a que se efectúa la reacción es generalmente superior a 3 bares (presión relativa), y de prefe-

1 rencia superior a 5 bares. No hay límite superior crítico
para la presión, pero, por razones de orden económico, ge-
neralmente es ventajoso trabajar a presiones inferiores a
100 bares, siendo preferidas las presiones inferiores a 30
5 bares.

La temperatura de reacción está generalmente com-
prendida entre 90 y 300°C, de preferencia entre 110 y 200°C.
En el caso de que se utilicen ácidos relativamente voláti-
les, una temperatura elevada puede implicar la existencia
10 de una presión parcial relativamente importante para los com-
puestos de la fase vapor que no sean hidrógeno (por fase va-
por se entiende, evidentemente, la fase vapor que cubre al
medio líquido de reacción). Se eligen generalmente las con-
diciones de trabajo de manera que la presión parcial de hi-
15 drógeno esté comprendida entre 10 y 80% de la presión total
(presión relativa), y de preferencia entre 30 y 60%.

Los metales nobles que constituyen la base de los
catalizadores utilizados en la invención son principalmente
metales del grupo VIII de la clasificación periódica, tales
20 como rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino; el
paladio es el metal preferido. El metal puede estar en esta-
do metálico o en estado de compuesto químico; generalmente
se prefiere que el metal se utilice en estado metálico, ya
que, bajo las condiciones de trabajo, los compuestos tienen
25 tendencia a ser reducidos al estado metálico (grado de oxida-

1 ción = cero). El catalizador puede estar soportado o no so-
portado. Como soporte del catalizador se puede utilizar
cualquier soporte conocido por sí mismo para soportar cata-
lizadores, siempre que este soporte sea resistente al agua
5 y a los ácidos; como soporte más particularmente convenien-
te se pueden citar el carbón activo, sílice, sulfato de ba-
rio; el negro de humo es un soporte preferido. El cataliza-
dor, así como su soporte, están ventajosamente en forma fi-
namente dividida; las superficies específicas superiores a
10 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ son generalmente convenientes.

La cantidad de catalizador utilizada es tal que
la proporción en peso de metal noble del catalizador, en
relación al compuesto de fórmula (I) a tratar, esté general-
mente comprendida entre 0,05 y 10%, de preferencia entre
15 0,5 y 5%.

Los cationes metálicos pesados utilizados en la
invención tienen en la práctica un papel de catalizador que
favorece la formación de aminas cloradas en meta. Se puede
decir que el procedimiento de la invención funciona con un
20 doble sistema catalítico; el primer sistema catalítico ya
ha sido descrito, y es a base de metal noble (grupo VIII de
la clasificación); el segundo sistema catalítico es a base
de metales pesados de los grupos 1b a 5a de la clasificación
periódica, y tiene un papel que favorece la formación de
25 aminas cloradas en meta; los cationes preferidos son aque-

1 llos a base de bismuto, plomo, estaño, talio, mercurio y
plata; como cationes de este tipo se pueden citar más parti-
cularmente Bi^{+++} , Pb^{++} , Sn^{++} , Sn^{++++} , Tl^+ , Tl^{+++} , Hg^+ ,
5 Hg^{++} , Ag^+ . Estos cationes metálicos pesados se pueden intro-
ducir bajo las formas más diversas, especialmente sales (por
ejemplo halogenuros, sulfatos, fosfatos), pero también com-
puestos de carácter menos salino, o no salino, tales como
sulfuros y óxidos. Sin embargo, bajo las condiciones de
trabajo de carácter muy reductor, estas diversas formas se
10 transforman lo más a menudo, in situ, en catión del grado
de oxidación más bajo. Las cantidades de catión metálico pe-
sado en el medio de reacción están comprendidas lo más fre-
cuentemente entre 0,00001 y 0,1 iones-g, y de preferencia
entre 0,001 y 0,05 iones-g./l. La utilización de pequeñas
15 cantidades de estos cationes metálicos pesados hace que ge-
neralmente sea superfluo recuperarlos al final de la reac-
ción, aparte de los casos de riesgo de contaminación.

Como compuestos de fórmula (I) susceptibles de ser
tratados por el procedimiento de la invención se pueden ci-
20 tar de preferencia:

dicloro-2,3-nitrobenceno y dicloro-2,3-anilina;
dicloro-2,5-nitrobenceno y dicloro-2,5-anilina;
dicloro-3,4-nitrobenceno y dicloro-3,4-anilina;
tricloro-2,3,4-nitrobenceno y tricloro-2,3,4-anilina;
25 tricloro-2,3,5-nitrobenceno y tricloro-2,3,5-anilina;

- 1 tricoloro-2,3,6-nitrobenceno y tricoloro-2,3,6-anilina;
tricoloro-2,4,5-nitrobenceno y tricoloro-2,4,5-anilina;
tricoloro-3,4,5-nitrobenceno y tricoloro-3,4,5-anilina;
tetracloro-2,3,4,6-nitrobenceno y tetracloro-2,3,4,6-anilina;
- 5 tetracloro-2,3,4,5-nitrobenceno y tetracloro-2,3,4,5-anilina;
tetracloro-2,3,5,6-nitrobenceno y tetracloro-2,3,5,6-anilina;
pentacloronitrobenceno y pentacloroanilina;
pero también:
tricoloro-4,5,6-metil-2-nitrobenceno y tricoloro-4,5,6,-metil-
- 10 -2-anilina;
dicloro-2,5-metil-4-nitrobenceno y dicloro-2,5-metil-4-anilina;
tetracloro-2,3,5,6-metil-4-nitrobenceno y tetracloro-2,3,5,6-metil-4-anilina;
- 15 dicloro-2,5-dimetil-3,4-nitrobenceno y dicloro-2,5-dimetil-3,4-anilina;
dicloro-2,5-etil-4-nitrobenceno y dicloro-2,5-etil-4-anilina;
dicloro-2,5-propil-4-nitrobenceno y dicloro-2,5-propil-4-anilina;
- 20 tricoloro-3,4,6-bencil-2-nitrobenceno y tricoloro-3,4,6-bencil-2-anilina;
dinitro-2,2'-hexacloro-3,5,6,3',5',6'-difenilmetano y diamino-2,2'-hexacloro-3,5,6,3',5',6'-difenilmetano;
nitro-2-tricoloro-3,4,5-difenilo y amino-2-tricoloro-3,4,5-difenilo;
- 25

- 1 dinitro-4,4'-octaclorodifenilo y diamino-4,4'-octaclorodife
nilo;
dicloro-4,5-metoxi-2-nitrobenceno y dicloro-4,5-metoxi-2-
-anilina;
- 5 dicloro-3,4-metoxi-2-nitrobenceno y dicloro-3,4-metoxi-2-
-anilina;
dicloro-3,6-metoxi-2-nitrobenceno y dicloro-3,6-metoxi-2-
-anilina;
dicloro-5,6-metoxi-2-nitrobenceno y dicloro-5,6-metoxi-2-
-anilina;
- 10 tricloro-3,4,6-metoxi-2-nitrobenceno y tricloro-3,4,6-meto
xi-2-anilina;
tricloro-3,4,5-metoxi-2-nitrobenceno y tricloro-3,4,5-meto
xi-2-anilina;
- 15 tetracloro-3,4,5,6-metoxi-2-nitrobenceno y tetracloro-3,4,-
5,6-metoxi-2-anilina;
dicloro-4,5-metoxi-3-nitrobenceno y dicloro-4,5-metoxi-3-
-anilina;
dicloro-5,6-metoxi-3-nitrobenceno y dicloro-5,6-metoxi-3-
-anilina;
- 20 dicloro-2,5-metoxi-3-nitrobenceno y dicloro-2,5-metoxi-3-
-anilina;
tricloro-4,5,6-metoxi-3-nitrobenceno y tricloro-4,5,6-meto
xi-3-anilina;
- 25 tetracloro-2,4,5,6-metoxi-3-nitrobenceno y tetracloro-2,4,
5,6-metoxi-3-anilina;

- 1 dicloro-2,3-metoxi-4-nitrobenceno y dicloro-2,3-metoxi-4-anilina;
dicloro-2,5-metoxi-4-nitrobenceno y dicloro-2,5-metoxi-4-anilina;
- 5 tricloro-2,3,6-metoxi-4-nitrobenceno y tricloro-2,3,6-metoxi-4-anilina;
tricloro-2,3,5-metoxi-4-nitrobenceno y tricloro-2,3,5-metoxi-4-anilina;
tetracloro-2,3,5,6-metoxi-4-nitrobenceno y tetracloro-2,3,5,6-metoxi-4-anilina;
- 10 dicloro-4,5-fenoxi-2-nitrobenceno y dicloro-4,5-fenoxi-2-anilina;
tetracloro-3,4,5,6-fenoxi-2-nitrobenceno y tetracloro-3,4,5,6-fenoxi-2-anilina;
- 15 tetracloro-2,4,5,6-fenoxi-3-nitrobenceno y tetracloro-2,4,5,6-fenoxi-3-anilina;
dicloro-2,5-fenoxi-4-nitrobenceno y dicloro-2,5-fenoxi-4-anilina;
tetracloro-2,3,5,6-fenoxi-4-nitrobenceno y tetracloro-2,3,5,6-fenoxi-4-anilina.
- 20

Entre las anilinas sustituidas en posición meta por el átomo de cloro, y susceptibles de ser preparadas por el procedimiento según la invención, se pueden citar de preferencia: metacloroanilina, dicloro-3,5-anilina; pero también: cloro-5-metil-2-anilina; cloro-5-metil-3-anilina;

25

1 cloro-3-metil-4-anilina; dicloro-3,5-metil-4-anilina; cloro-
-5-dimetil-3,4-anilina; cloro-3-etil-4-anilina; cloro-3-ben-
cil-2-anilina; diamino-4,4'-tetracloro-2,6,2',6'-difenilo;
5 cloro-3-metoxi-2-anilina; cloro-5-metoxi-2-anilina; dicloro-
-3,5-metoxi-2-anilina; cloro-3-metoxi-4-anilina; cloro-5-me-
toxi-3-anilina; dicloro-3,5-metoxi-4-anilina; cloro-3-feno-
xi-2-anilina; cloro-5-fenoxi-2-anilina; dicloro-3,5-fenoxi-
-2-anilina; dicloro-3,5-fenoxi-4-anilina.

10 El procedimiento según la invención se puede efec-
tuar de forma continua o discontinua. Al final de la reac-
ción el catalizador se puede separar, en su caso, por fil-
tración o por medios equivalentes, tales como filtración con
succión; la amina clorada en meta se puede separar por cual-
quier medio conocido por sí mismo, por ejemplo por extrac-
15 ción mediante un disolvente y/o por destilación; antes de
proceder a esta separación conviene generalmente volver a
hacer pasar la amina (en forma de sal en medio ácido) a la
forma de amina (no formando sal), por neutralización o alcali-
nización mediante un agente alcalino.

20 El procedimiento según la invención es muy venta-
joso debido a su buena selectividad a amina clorada en me-
ta, y a las condiciones relativamente suaves que permite
utilizar. Las aminas cloradas en meta así producidas son
utilizables, sobre todo, para fabricar pesticidas.

25 Los ejemplos dados a título no limitativo ilustran

1 la invención y muestran como se puede utilizar.

Ejemplos 1 a 6

En un autoclave de 250 cm³ revestido interiormente de tántalo se cargan:

- 5 - 0,416 g de tetracloro-2,3,4,5-anilina
- 0,14 g de un catalizador constituido por paladio depositado sobre negro de humo (superficie específica del negro de humo: 1100 m²/g; contenido en peso de paladio: 10%)
- 10 - 120 cm³ de una solución acuosa de ácido clorhídrico, de concentración 4 moles/l
- una sal metálica en cantidad tal que la concentración en átomos-g/l, del metal (en estado de catión) considerado sea dada en la tabla I.

15 El autoclave se cierra, se purga primero con argón y luego con hidrógeno. Se calienta entonces a 160°C, dejando crecer la presión autógena, y luego, cuando se alcanza esta temperatura, se introduce el hidrógeno hasta una presión total (relativa) de 13 barías, de las que 6 barías son presión parcial de hidrógeno.

20 Se deja reaccionar bajo esas condiciones durante la duración de reacción indicada en la tabla I. Se enfría; la masa de reacción líquida se alcaliniza con una solución acuosa de sosa (NaOH); el catalizador se separa por filtración; la dicloro-3,5-anilina se extrae de la fase acuosa

25 mediante cloruro de metileno; la solución en cloruro de me-

1 tileno así obtenida se seca sobre sulfato sódico; el disol-
 5 vente se evapora bajo vacío. En los diversos ejemplos, el
 tanto por ciento de transformación de la tetracloroanilina
 ha sido del 100%. El rendimiento a dicloro-3,5-anilina ob-
 tenido para cada uno de los ejemplos se indica en la tabla
 I.

TABLA I

Ejemplos	Sal metálica		Duración de la reacción	Rendimien- to en %
	Naturale- za	Concentración del catión en at-g/l		
1	TlCl	0,005	2 h 20 min	96,8
2	PbSO ₄	0,05	2 h 30 min	95,7
3	SnCl ₂	0,005	3 h	92,7
4	BiCl ₃	0,005	3 h 30 min	98,4
5	Ag ₂ SO ₄	0,005	3 h 55 min	98,1
6	HgCl ₂	0,001	7 h 30 min	97,8

20

25

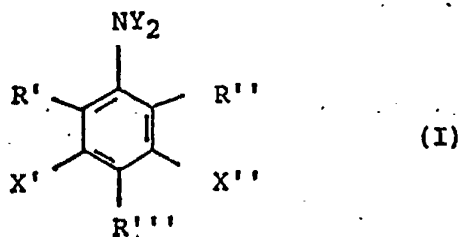
1

REIVINDICACIONES

5

1ª.- Procedimiento para preparar anilinas sustituidas en posición meta por cloro, por hidrogenación catalítica en fase líquida, en medio ácido, en caliente y a presión, de derivados bencénicos nitrogenados y clorados, en presencia de metales nobles del grupo VII de la clasificación periódica, caracterizado porque los derivados bencénicos tienen la fórmula:

10



15

en la que Y representa el átomo de hidrógeno o átomo de oxígeno; X' y X'', idénticos o diferentes entre ellos, representan cada uno un átomo de cloro o un radical alcoholo o arilo o aralcoholo o alcoxilo o aralcoxilo eventualmente sustituido, pudiendo uno de los X' y X'' ser además hidrógeno; R, R'' y R''', idénticos o diferentes entre sí, representan cada uno un átomo de cloro o un radical alcoholo o aralcoholo o alcoxilo o ariloxilo eventualmente sustituido, representando al menos uno de esos tres símbolos el átomo

20

25

1 de cloro, pudiendo como máximo dos de los R', R'' o R''' ser además hidrógeno; y porque la reacción se efectúa en presencia de cationes metálicos pesados que pertenecen a una de las columnas 1b a 5a de la clasificación periódica.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catión metálico se deriva del bismuto o plomo o estaño o talio o mercurio o plata.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el catión metálico es uno de los cationes Bi^{++} , Pb^{++} , Sn^{++} , Sn^{++++} , Tl^+ , Tl^{+++} , Hg^+ , Hg^{++} , Ag^+ .

15 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la concentración de catión metálico pesado está comprendida entre 0,00001 y 0,1 ion-g/l, y de preferencia entre 0,001 y 0,05 ion-g/l.

20 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque R', R'', R''', X', X'', idénticos o diferentes entre ellos, representan el átomo de hidrógeno o átomo de cloro.

25 6ª.- Procedimiento para preparar dimetacloroanilinas, eventualmente sustituidas, según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque X' y X'' representan el átomo de cloro.

30 7ª.- Procedimiento para preparar monometacloroanilinas, eventualmente sustituidas, según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque uno solo de los dos

1 radicales X' y X'' es el átomo de cloro.

8ª.- Procedimiento para preparar dicloro-3,5-anilina según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque Y es el átomo de hidrógeno o de oxígeno, X' y X'' son
5 el átomo de cloro, R', R'', R''' son el átomo de hidrógeno o el átomo de cloro, siendo al menos uno de ellos el átomo de cloro.

9ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque el pH es inferior a 1,5
10 y/o porque la concentración de iones H⁺ del medio de reacción está comprendida entre 0,5 y 12 ion-g/l.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque el pH es inferior a 1 y/o porque la concentración de iones H⁺ en el medio de reacción está comprendida entre 1 y 6 iones-g/l.
15

11ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el medio de reacción es un medio acuoso.

12ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque el medio de reacción no comprende más que una fase líquida, salvo el catalizador a base de metal noble.
20

13ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque la presión total está comprendida entre 3 y 100 bares.
25

1 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª,
caracterizado porque la presión total está comprendida entre
5 y 30 bares.

5 15ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-
nes 1ª a 14ª, caracterizado porque la temperatura está com-
prendida entre 90 y 300°C, de preferencia entre 110 y 200°C.

10 16ª.- Procedimiento según una de las reivindica-
ciones 1ª a 15ª, caracterizado porque la presión parcial de
hidrógeno está comprendida entre 10 y 80% de la presión to-
tal.

 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª,
caracterizado porque la presión parcial de hidrógeno está
comprendida entre 30 y 60% de la presión total.

15 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el catalizador es el paladio.

20 19ª.- Procedimiento según una de las reivindica-
ciones 1ª a 18ª, caracterizado porque la proporción ponderal
de metal noble, en relación al compuesto de fórmula (I), es
está comprendida entre 0,05 y 10%, de preferencia entre 0,5 y
5%.

 20ª.- Procedimiento para preparar anilinas susti-
tuídas en posición meta por cloro.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y para los fines que se han especificado.

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