



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 561**

51 Int. Cl.:  
**A01N 29/04** (2006.01)  
**C07C 17/093** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07818772 .1**  
96 Fecha de presentación : **08.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2076123**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.07.2009**

54 Título: **Proceso para producir bromobencenos sustituidos.**

30 Prioridad: **25.10.2006 EP 06022279**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.10.2011**

73 Titular/es: **SYNGENTA LIMITED**  
**European Regional Centre Priestley Road Surrey**  
**Research Park**  
**Guildford Surrey GU2 7YH, GB**  
**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.**

72 Inventor/es: **Jau, Beat;**  
**Ellis, Colin y**  
**Wang, Linhua**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

**ES 2 366 561 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para producir bromobencenos sustituidos

La presente invención se refiere a un proceso para producir *orto*-clorobromobencenos sustituidos útiles como intermedios en la producción de agentes agroquímicos, tales como fungicidas y/o herbicidas.

5 El 1-bromo-2,3-diclorobenceno y el 2-bromo-1,3-diclorobenceno son intermedios valiosos en la preparación de fungicidas benzonorbornénicos, tales como la (9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico, un fungicida descrito en WO 04/35589 y WO 06/37632. La 9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-ilamina se puede producir a partir de 1-bromo-2,3-diclorobenceno o 2-bromo-1,3-diclorobenceno como se describe en los Ejemplos 2b, 2d, 5 y 6b de EPA 05027072.7. La 9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-ilamina se puede utilizar para producir la (9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico por amidación del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico como se describe en WO 04/35589.

El bromo-2-cloro-4-fluorobenceno es un intermedio valioso en la preparación de herbicidas como se describe en JP-6-2114-921.

15 Los agentes agroquímicos se producen generalmente en grandes cantidades. Por ejemplo, en 2005 se produjo una cantidad del fungicida clorotalonilo superior a 23 000 toneladas métricas y una cantidad del fungicida atrazina superior a 68 000 toneladas métricas.

Se han publicado varios métodos para preparar *orto*-clorobencenos sustituidos. Dichos compuestos se pueden preparar mediante la denominada reacción de Sandmeyer, en la que un grupo amino se reemplaza por un bromo pasando por una sal de diazonio como intermedio (como se describe en Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, 1932, 51, 98-113; JP-6-2114-921 y Journal of Organic Chemistry (1977), 42(14), 2426-31), o mediante bromación aromática directa en la que se reemplaza un átomo de hidrógeno por un bromo (como se describe en Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1962, 81, 365-379).

La reacción de Sandmeyer para preparar *orto*-clorobencenos sustituidos implica un proceso de dos pasos: conversión de una anilina en una sal de diazonio (diazoación), seguida del reemplazo del grupo diazo por un grupo bromo (bromación). Sin embargo, el resultado de esta reacción depende mucho de la posición y la naturaleza de los sustituyentes adicionales del anillo aromático, con lo cual se pueden obtener rendimientos de bajos a muy buenos.

La diazoación de *orto*-cloroanilinas sustituidas se suele llevar a cabo en medios de reacción acuosos ácidos a temperaturas próximas a 0 °C utilizando nitrito inorgánico para formar cuantitativamente las sales de diazonio como intermedios. La mezcla de reacción fría resultante se añade lentamente a una solución acuosa que contiene concentraciones elevadas de bromuro cuproso. Dicho método se describe en Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, 1932, 51, 98-113 y JP-6-2114-921. En ambos ejemplos se utiliza una cantidad equimolar de bromuro cuproso. Aunque se consiguen buenos rendimientos para los *orto*-clorobromobencenos sustituidos deseados, dicho método presenta inconvenientes significativos, lo cual hace que sea menos adecuado para la producción a gran escala. En primer lugar, se necesitan dos recipientes de reacción: uno para el paso de diazoación y un segundo para el paso de bromación, esto incrementa significativamente los costes de producción. En segundo lugar, la necesidad de cantidades equimolares de bromuro cuproso de coste elevado así como también la eliminación de residuos acuosos de cobre a gran escala incrementa significativamente los costes de producción. En tercer lugar, este esquema de reacción generalmente tiene un rendimiento bajo debido a que la diazoación generalmente se tiene llevar a cabo en condiciones de dilución. Además, en muchos casos las sales de diazonio resultantes son poco solubles en medio acuoso. Por lo tanto, la manipulación de la sal de diazonio sólida residual en el matraz de diazoación después del paso de diazoación es una tarea ardua.

Un esquema de adición inverso, es decir, añadir una solución ácida de bromuro cuproso a la mezcla de la sal de diazonio no es adecuado para la producción a gran escala debido a la generación de calor y a la formación de gas, ambas difíciles de controlar.

Se ha desarrollado una reacción de Sandmeyer modificada que produce un procedimiento de reacción más simplificado. A diferencia del método anterior, que requiere nitrito inorgánico en un medio de reacción acuoso ácido para producir la sal de diazonio, se puede emplear un éster nitrito orgánico, tal como nitrito de *tert*-butilo o nitrito de isopentilo, en disolvente orgánico como agente diazonante moderado *in situ*. Dicha reacción se lleva a cabo como una reacción en único recipiente utilizando bromuro cuproso como agente bromante y se describe en Doyle *et al.*, Journal of Organic Chemistry (1977), 42(14), 2426-31. Aunque en el método descrito por Doyle *et al.*, el paso de diazoación y el paso de bromación se puedan llevar a cabo en un recipiente, se sigue necesitando una cantidad equimolecular de bromuro cuproso, lo cual conlleva los inconvenientes mencionados anteriormente. Además, en el método descrito por Doyle *et al.*, se utilizan 1.5 equivalentes del éster nitrito orgánico; en la producción a gran escala, esta cantidad elevada de éster nitrito orgánico plantea problemas de seguridad y complica aún más la

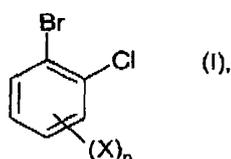
recuperación en disolvente orgánico, lo cual encarece los costes de producción.

La bromación aromática directa tampoco es adecuada para la producción a gran escala de *orto*-clorobencenos sustituidos. Empleando este método, se forman otros isómeros como impurezas no deseadas. Cuando se produce 1-bromo-2,3-diclorobenceno a partir de *orto*-diclorobenceno como se describe en Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1962, 81, 365-379, el isómero principal formado es el 1-bromo-3,4-diclorobenceno, no deseado; el producto deseado 1-bromo-2,3-diclorobenceno se forma solamente en el 7% de los productos de reacción.

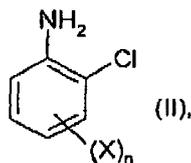
Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo proceso para producir *orto*-clorobromobencenos sustituidos que no presente las desventajas de los procesos conocidos mencionados anteriormente y posibilite la preparación de tales compuestos con rendimientos elevados y con alta calidad de una forma económicamente rentable y de fácil manejo.

Beletskaya *et al.* ("First example of a catalytic Sandmeyer reaction" XVI. Conferencia sobre química organometálica FECEM, 3 de septiembre de 2005 – 8 de septiembre de 2005) describe una reacción de Sandmeyer catalítica.

La presente invención, por lo tanto, se refiere a un proceso para producir compuestos de fórmula I



donde X es fluoro, cloro, bromo o yodo y n es 1, 2, 3 ó 4; dicho proceso comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II



donde los sustituyentes son como los definidos en la fórmula I, con nitrito inorgánico en un medio acuoso ácido en presencia de bromuro y un catalizador de cobre; y donde el proceso se lleva a cabo como una reacción en un único recipiente.

El proceso de acuerdo con la invención es adecuado preferentemente para producir compuestos de fórmula I donde X es cloro. El proceso de acuerdo con la invención es adecuado preferentemente para producir compuestos de fórmula I donde n es 1 ó 2, más preferentemente 1. El proceso de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para preparar compuestos de fórmula I donde X es cloro y n es 1. El proceso de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para preparar 1-bromo-2,3-diclorobenceno o 2-bromo-1,3-diclorobenceno.

Los nitritos inorgánicos adecuados para el proceso de la presente invención son nitritos alcalinos, por ejemplo, nitrito de sodio o nitrito de potasio, nitritos alcalinotérreos, por ejemplo, nitrito de magnesio o nitrito de calcio, o mezclas de estos. Los nitritos inorgánicos preferidos son nitritos alcalinos y el nitrito inorgánico más preferido es el nitrito de sodio.

Las cantidades adecuadas de nitrito inorgánico para el proceso de la presente invención son, por ejemplo, de 1 a 3 equivalentes, preferentemente de 1.0 a 1.5 equivalentes, especialmente de 1.0 a 1.2 equivalentes.

Las fuentes adecuadas de bromuro son ácido bromhídrico, bromuros inorgánicos o mezclas de estos. Los bromuros inorgánicos adecuados son bromuros alcalinos, por ejemplo, bromuro de sodio o bromuro de potasio, o bromuros alcalinotérreos, por ejemplo, bromuro de magnesio o bromuro de calcio; los bromuros inorgánicos preferidos son bromuros alcalinos y el bromuro inorgánico más preferido es el bromuro de sodio.

Las cantidades totales adecuadas de bromuro para el proceso de la presente invención son, por ejemplo, de 2.5 a 8 equivalentes, preferentemente de 3 a 6 equivalentes, especialmente de 3 a 5 equivalentes.

Los catalizadores de cobre adecuados son iones de cobre (I), iones de cobre (II), cobre metálico o mezclas de estos. Las fuentes adecuadas de iones de cobre (I) son el bromuro de cobre (I) o el óxido de cobre (I); se prefiere el bromuro de cobre (I). Las fuentes adecuadas de iones de cobre (II) son el bromuro de cobre (II), el sulfato de cobre

(II) o el óxido de cobre (II); se prefiere el bromuro de cobre (II) o el sulfato de cobre (II). Una fuente adecuada de cobre metálico es el polvo de cobre.

En una realización de la invención, se utilizan iones de cobre (I) y/o iones de cobre (II) como catalizador de cobre.

En otra realización de la invención se utilizan iones de cobre (I) como catalizador de cobre.

5 En otra realización de la invención se utilizan iones de cobre (II) como catalizador de cobre.

En otra realización más de la invención se utiliza cobre metálico como catalizador de cobre.

10 Las cantidades adecuadas de catalizadores de cobre son, por ejemplo, de 0.01 a 2 equivalentes, preferentemente de 0.05 a 1 equivalente, más preferentemente de 0.05 a 0.5 equivalentes, incluso más preferentemente de 0.05 a 0.2 equivalentes, especialmente de 0.05 a 0.1 equivalentes. La realización más preferida de la invención, en la que se utilizan de 0.05 a 0.2 equivalentes de catalizador de cobre, es especialmente conveniente para la producción a gran escala ya que solo se producen pequeñas cantidades de sales de cobre como residuos.

De acuerdo con la invención, un "medio acuoso" se refiere preferentemente a un medio de reacción líquido, cuyo componente principal es agua. Los eductos, productos, reactivos o intermedios se pueden disolver, suspender o emulsionar en dicho medio acuoso.

15 Los ácidos adecuados para utilizar en el proceso de acuerdo con la presente invención son ácidos inorgánicos, en los que el anión es bromo o un anión inerte, tal como ácido bromhídrico o ácido sulfúrico, ácidos orgánicos, tales como ácido acético o mezclas de estos. El ácido preferido es el ácido bromhídrico.

Las cantidades adecuadas de ácido para el proceso de la presente invención son, por ejemplo, de 1.5 a 5 equivalentes, preferentemente de 1.5 a 4.0 equivalentes, especialmente de 2.6 a 4.0 equivalentes.

20 El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente en un rango de temperatura de 10 °C a 100 °C, más preferentemente en un rango de temperatura de 30 °C a 100 °C, aún más preferentemente en un rango de temperatura de 35 °C a 65 °C.

25 En una realización de la invención, tras formar el producto de reacción, la mezcla de reacción se calienta por encima del punto de fusión del producto de reacción. Esta realización de la invención se puede utilizar para preparar 1-bromo-2,3-diclorobenceno, que tiene un punto de fusión de aproximadamente 60 °C. Al calentar la mezcla de reacción hasta 65 °C después de formar 1-bromo-2,3-diclorobenceno, el producto sólido inicial en la suspensión de reacción acuosa se transforma en un líquido fundido, que se puede aislar fácilmente mediante la separación de las fases.

30 Un experto se percatará de que el producto bencénico sustituido deseado se puede extraer de la suspensión de reacción acuosa añadiendo un disolvente orgánico aromático inmiscible en agua, tal como tolueno, o un disolvente alifático halogenado, tal como cloruro de metileno o cloroformo, o un disolvente orgánico alifático (en particular un hidrocarburo (ciclo)alifático tal como hexano o ciclohexano). La fase orgánica se puede recuperar posteriormente de la mezcla de reacción mediante la separación de las fases y el producto se puede aislar a continuación destilando el disolvente orgánico.

35 El tiempo de reacción para el proceso de acuerdo con la presente invención es preferentemente de 1 a 24 horas, más preferentemente de 2 a 16 horas, incluso más preferentemente de 2 a 5 horas.

40 De acuerdo con la invención, "reacción en un único recipiente" quiere decir que el proceso de diazoación y bromación de acuerdo con la invención se realiza sin cambiar el recipiente de reacción. En una realización de la invención, el procesado del producto de reacción se lleva a cabo en otro recipiente, por ejemplo, un recipiente adecuado para la destilación al vacío en el caso en que el producto de reacción se purifica mediante destilación al vacío.

La adición de nitrito inorgánico al compuesto de fórmula II en medio acuoso ácido en presencia del bromuro y el catalizador de cobre tiene como consecuencia que el intermedio arildiazónico tenga una vida corta y reaccione *in situ* para producir el compuesto de fórmula I en el mismo recipiente de reacción sin aislar el intermedio arildiazónico.

45 En una realización de la invención, el nitrito inorgánico se añade a una mezcla del compuesto de fórmula II, bromuro y catalizador de cobre en el medio acuoso ácido. En esta realización en particular, en dicha mezcla, el compuesto de fórmula II, el bromuro y el catalizador de cobre están presentes en las cantidades totales que se han de utilizar en el proceso de acuerdo con la invención.

50 En lo que respecta a esta realización, se prefiere particularmente que el nitrito inorgánico se añada en forma de una solución acuosa.

En otra realización de la invención, el nitrito inorgánico se añade a una mezcla del compuesto de fórmula II en un medio acuoso ácido en forma de una mezcla que comprende el nitrito inorgánico, el bromuro y el catalizador de cobre.

5 En otra realización más de la invención, el nitrito inorgánico se añade a una mezcla del compuesto de fórmula II y el bromuro en un medio acuoso ácido en forma de una mezcla que comprende el nitrito inorgánico y el catalizador de cobre.

En otra realización más de la invención, el nitrito inorgánico se añade a una mezcla del compuesto de fórmula II y el catalizador de cobre en un medio acuoso ácido en forma de una mezcla que comprende el nitrito inorgánico y el bromuro.

10 Los compuestos de fórmula II son conocidos o se pueden preparar de forma análoga a procesos conocidos en la técnica.

La presente invención se ilustra con ayuda de los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

#### Ejemplo P1: Preparación de 1-bromo-2,3-diclorobenceno (compuesto A1)

15 Se añaden 32.7 g de 2,3-dicloroanilina (0.20 mol) a una mezcla de 21.4 g de NaBr (0.20 mol, 1.0 equivalente), 110.0 g de HBr acuoso al 48% (0.66 mol, 3.3 equivalentes) y 70 mL de agua a 30-45 °C. La mezcla se agita durante 15 minutos a 30-45 °C y después se calienta hasta 60 °C. A continuación, se añaden 2.9 g de Cu(I)Br (0.02 mol, 0.10 equivalentes) y la mezcla se agita durante 15 minutos a 60 °C. Posteriormente, se añade una solución acuosa de NaNO<sub>2</sub> (solución al 40% en agua, 37.6 g, 0.22 mol, 1.1 equivalentes) a través de un alimentador subsuperficial durante un periodo de 2 horas a 60-65 °C. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a 60-65 °C. La fase orgánica que contiene el producto de reacción se separa de la fase acuosa y se enfría hasta temperatura ambiente, lo cual produce la solidificación del producto de reacción. El líquido remanente se desecha, y el producto crudo se lava dos veces con 10 mL de agua y se seca al vacío. Se obtienen 44.0 g (un 89% del rendimiento teórico) de 1-bromo-2,3-diclorobenceno en forma de un sólido marrón claro (pureza: 91%). Para caracterizarlo posteriormente, el producto crudo se purifica mediante destilación al vacío (130 °C/20 mmHg). Se obtienen 38.0 g (84% del rendimiento teórico) de 1-bromo-2,3-diclorobenceno en forma de cristales blancos.

20

25

#### Ejemplo P2: Preparación de 1-bromo-2,3-diclorobenceno (compuesto A1)

30 Se añaden 32.7 g de 2,3-dicloroanilina (0.20 mol) a una mezcla de 168.5 g de HBr acuoso al 48% (1.0 mol, 5.0 equivalentes) y 40 mL de agua a 30-40 °C. La mezcla se agita durante 15 minutos a 30-40 °C y después se calienta hasta 45 °C. A continuación, se añaden 2.9 g de Cu(I)Br (0.02 mol, 0.10 equivalentes) y la mezcla se agita durante 15 minutos a 45 °C. Posteriormente, se añade una solución acuosa de NaNO<sub>2</sub> (solución al 40% en agua, 35.6 g, 0.21 mol, 1.0 equivalentes) a través de un alimentador subsuperficial durante un periodo de 2 horas a 45 °C. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a 45 °C. Después, la mezcla de reacción se calienta hasta 60-65 °C. La fase orgánica que contiene el producto de reacción se separa de la fase acuosa y se enfría hasta temperatura ambiente, lo cual produce la solidificación del producto de reacción. El líquido remanente se desecha, y el producto crudo se lava dos veces con 10 mL de agua y se seca al vacío. Se obtienen 40.0 g (un 80% del rendimiento teórico) de 1-bromo-2,3-diclorobenceno en forma de un sólido marrón claro (pureza: 90%).

35

#### Ejemplo P3: Preparación de 1-bromo-2,3-diclorobenceno (compuesto A1)

40 Se añaden 32.7 g de 2,3-dicloroanilina (0.20 mol) a una mezcla de 21.4 g de NaBr (0.20 mol, 1.0 equivalente), 110 g de HBr acuoso al 48% (0.66 mol, 3.3 equivalentes) y 70 mL de agua a 30-40 °C. La mezcla se agita durante 15 minutos a 30-40 °C y después se calienta hasta 45 °C. A continuación, se añaden 5.1 g de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.02 mol, 0.10 equivalentes) y la mezcla se agita durante 15 minutos a 45 °C. Posteriormente, se añade una solución acuosa de NaNO<sub>2</sub> (solución al 40% en agua, 37.6 g, 0.22 mol, 1.1 equivalentes) a través de un alimentador subsuperficial durante un periodo de 2 horas a 45 °C. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a 45 °C. Después, la mezcla de reacción se calienta hasta 60-65 °C. La fase orgánica que contiene el producto de reacción se separa de la fase acuosa y se enfría hasta temperatura ambiente, lo cual produce la solidificación del producto de reacción. El líquido remanente se desecha, y el producto crudo se lava dos veces con 10 mL de agua y se seca al vacío. Se obtienen 44.0 g (un 83% del rendimiento teórico) de 1-bromo-2,3-diclorobenceno en forma de un sólido marrón claro (pureza: 85%).

45

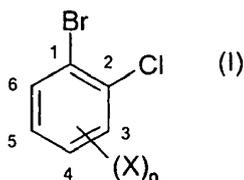
#### Ejemplo P4: Preparación de 1-bromo-2,3-diclorobenceno (compuesto A1)

50 Se añaden 163 g de 2,3-dicloroanilina (1.0 mol) a una mezcla de 3250 g de HBr acuoso al 30% (12.0 mol) y 25.4 g de cobre en polvo con un tamaño de partícula de aproximadamente 45 μ a 35-37 °C. La mezcla se agita durante 15 minutos a 35-37 °C. A continuación, se añaden 766 g de una solución acuosa de NaNO<sub>2</sub> (solución al 40% en agua,

- 5 4.44 mol) a través de un alimentador subsuperficial durante un periodo de 3 horas a 35 °C. En paralelo a la adición del nitrito de sodio, se añaden 489 g de 2,3-dicloroanilina (3.0 mol) en un periodo de 2.5 horas a la misma temperatura. La adición de dicloroanilina comienza 15 minutos después de comenzar a añadir nitrito de sodio. Una vez finalizadas las adiciones, la mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a 35 °C. Después, la mezcla de reacción se calienta hasta 60-65 °C. La fase orgánica que contiene el producto de reacción se separa de la fase acuosa. El líquido remanente se desecha y el producto crudo se lava dos veces con 200 mL de agua. Se obtienen 792.2 g de 1-bromo-2,3-diclorobenceno sólido crudo (un 87.7% del rendimiento teórico) con una pureza del 86.2%.

Los siguientes compuestos de fórmula I se pueden preparar basándose en los ejemplos anteriores:

Tabla 1: Compuestos de fórmula I



10

Comp. N.º	(X) <sub>n</sub>
A1	3-Cl
A2	6-Cl
A3	3-F
A4	6-F
A5	4-F
A6	4-Cl
A7	4,6-di-Cl
A8	4,6-di-F

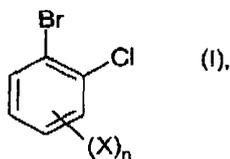
La presente invención hace posible producir *orto*-clorobromobencenos sustituidos de una forma controlada con un rendimiento elevado, un grado alto de regioselectividad y costes bajos.

- 15 La presente invención hace posible producir *orto*-clorobromobencenos sustituidos sin utilizar un disolvente orgánico, si se desea.

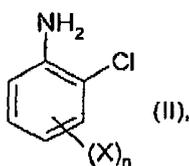
Los materiales de partida para el proceso de la presente invención se distinguen por ser de fácil acceso y manipulación, y además no son caros.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir compuestos de fórmula I



- 5 donde X es fluoro, cloro, bromo o yodo y n es 1, 2, 3 ó 4; dicho proceso comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II



- 10 donde los sustituyentes son como los definidos para la fórmula I, con un nitrito inorgánico en un medio acuoso ácido en presencia de bromuro y un catalizador de cobre; y donde el proceso se lleva a cabo como una reacción en un único recipiente.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde X es cloro.
3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde n es 1.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto de fórmula I es 1-bromo-2,3-diclorobenceno o 2-bromo-1,3-diclorobenceno.
- 15 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, donde el compuesto de fórmula 1 es 1-bromo-2,3-diclorobenceno.
6. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde se utilizan de 0.01 a 2 equivalentes de catalizador de cobre.
7. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde se utilizan iones de cobre (I) y/o iones de cobre (II) como catalizador de cobre.
- 20 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el catalizador de cobre es cobre metálico finamente dividido.
9. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde el proceso se lleva a cabo en un rango de temperatura de 10 °C a 100 °C.
- 25 10. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde se añade el nitrito inorgánico a una mezcla del compuesto de fórmula II, bromuro y catalizador de cobre en el medio acuoso ácido.
11. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde el nitrito inorgánico se añade en forma de una solución acuosa.
12. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde el producto bencénico sustituido soluble en disolvente orgánico de fórmula I se recupera de la fase de reacción acuosa añadiéndole un disolvente orgánico adecuado y a continuación separando las fases.
- 30