

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 269**

51 Int. Cl.:

C07C 17/093 (2006.01)

C07C 25/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2010 PCT/EP2010/001395**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO2010102761**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2010 E 10707227 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2406205**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos aromáticos de cloro y bromo**

30 Prioridad:

12.03.2009 EP 09155017

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.06.2017

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

HIMMLER, THOMAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

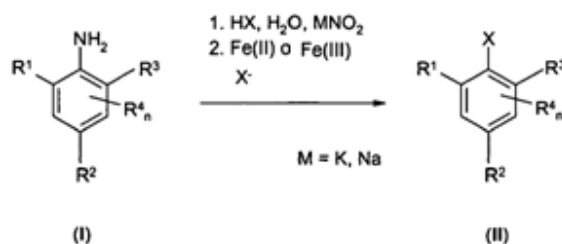
ES 2 616 269 T3

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

Procedimiento para la preparación de compuestos aromáticos de cloro y bromo

- 5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de compuestos aromáticos de cloro y bromo. Los compuestos aromáticos de cloro y bromo sirven, entre otras cosas, como materiales de partida para la preparación de dinitrilos de ácido 2-aril-malónico (Synlett 2006, 3167-9; documento WO 2004/050607) y ácidos fenilacético (véase por ejemplo Tetrahedron Letters 45 (2004) 4261-4). Los dinitrilos de ácido 2-aril-malónico y ácidos fenilacéticos, a su vez, son productos intermedios importantes para la preparación de compuestos con efecto acaricida (véase por ejemplo el documento DE -A-4216814), insecticida (véase por ejemplo el documento WO 98/5638) o herbicida (véanse por ejemplo los documentos WO 04/80962; WO 99/47525; WO 2000/78881).
- 10 La preparación de compuestos aromáticos de cloro y bromo puede tener lugar mediante distintos métodos conocidos desde hace tiempo. Estos son por ejemplo la cloración o bromación directa de los compuestos aromáticos correspondientes, o la conversión de una anilina en el compuesto aromático sustituido con cloro o bromo mediante una reacción de Sandmeyer (Houben-Weyl vol. V/3, pág. 846 y siguientes; Houben-Weyl vol. V/4, pág. 437 y siguientes).
- 15 El documento FR 2 475 535 divulga un procedimiento para la preparación de compuestos aromáticos de cloro.
- 20 La reacción de Sandmeyer para la preparación de un compuesto aromático de cloro o bromo a partir de la anilina correspondiente se lleva a cabo por regla general de modo que la anilina se diazotiza en solución o suspensión acuosa en presencia de ácido clorhídrico o bromhídrico por medio de la adición de nitrito de sodio o de potasio, y a continuación mediante adición de una sal de cobre (I) (CuCl; CuBr), provoca la introducción del átomo de cloro o bromo con escisión de nitrógeno. A este respecto, la sal de cobre puede emplearse en principio también en cantidad subestequiométrica. Esto lleva, sin embargo, en algunos casos a rendimientos insatisfactorios. Se han conocido también, métodos de llevar a cabo esta reacción sin adición de una sal de metal (documento WO 2000/78712, Ej. P1). Así mismo se conoce llevar a cabo esta reacción de modo que se lleva a cabo la diazotización sin el uso de agua por medio de un nitrito de alquilo en un disolvente orgánico. A continuación puede convertirse, de acuerdo con
- 25 distintos métodos, o bien con cantidades estequiométricas de una sal de cobre; cantidades subestequiométricas de una sal de cobre y gas HCl o HBr; o en casos especiales prescindirse totalmente de la adición de una sal de metal de transición (documento WO 2006/084663).
- Dado que los nitritos de alquilo tienen una estabilidad térmica solo limitada, se prefiere, desde el punto de vista técnico, la diazotización por medio de nitrito de sodio o de potasio.
- 30 Si bien el uso de las sales de cobre para la conversión de los compuestos de diazonio en los compuestos aromáticos de cloro o bromo se realiza técnicamente desde hace tiempo, tiene en cambio la desventaja de que deben eliminarse los desechos que contienen cobre. La sal de cobre (I) se emplea a este respecto por regla general en cantidades estequiométricas. Si se intenta reducir la cantidad de desechos que contienen cobre de modo que el cloruro o bromuro de cobre (I) se emplee en un porcentaje subestequiométrico, durante la reacción se produce con frecuencia la formación aumentada de productos secundarios indeseados tales como por ejemplo los fenoles correspondientes mediante coacción de la sal de diazonio. Se ha intentado por lo tanto también ya emplear sales de metal distintas de las sales de cobre para llevar a cabo la reacción de Sandmeyer. De este modo se ha conocido por ejemplo usar para la preparación de compuestos aromáticos de cloro, cloruro de hierro (III) (J. Chemical Society 1944; 18-19; J. Chemical Society 1944; 393-5). El cloruro de hierro (III) se usa a este respecto sin embargo en
- 35 estequiométricas superestequiométricas. También se ha conocido el uso de cloruro de hierro (II) (Tetrahedron Letters 51 (1970) 4455-8). Así mismo se ha conocido producir compuestos aromáticos de cloro mediante una reacción de Sandmeyer en presencia de una sal de hierro (II) en cantidades subestequiométricas, empleándose sin embargo al mismo tiempo también cloruro de cobre (I) (documento FR-A-2475535). Por lo tanto, el problema de los desechos que contienen cobre no se resuelve de esta manera por completo.
- 40 Los métodos que se han conocido hasta el momento para llevar a cabo la reacción de Sandmeyer para la preparación de compuestos aromáticos de cloro o bromo presentan por lo tanto, en parte, carencias y desventajas considerables, sobre todo en cuanto a una realización a escala industrial.
- Se descubrió que la reacción de Sandmeyer puede llevarse a cabo de manera ventajosa para la preparación de compuestos aromáticos de cloro y bromo de modo que en una primera etapa se diazotiza la anilina correspondiente de fórmula (I) de manera conocida en presencia de ácido clorhídrico o bromhídrico acuoso por medio de nitrito de sodio o de potasio y a continuación en una segunda etapa se convierte mediante adición de un compuesto de hierro (II) o hierro (III) y opcionalmente con la adición de compuestos que contienen cloruro o bromuro en los compuestos aromáticos de cloro o bromo de fórmula (II). El compuesto de hierro (II) o hierro (III) se emplea a este respecto preferentemente en cantidades subestequiométricas. El uso de sales de cobre, tales como cloruro de cobre (I) ya no es necesario.
- 50 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de compuestos de fórmula (II) puede ilustrarse mediante el siguiente esquema:
- 55



En la Fórmulas (I) y (II)

X representa cloro o bromo,

5 R¹, R² y R³ independientemente entre sí, iguales o distintos, representan hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, representan cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalqueno C₄-C₆, alcoxilo C₁-C₆, haloalcoxilo C₁-C₆ en cada caso opcionalmente sustituido, representan fenilo, fenoxilo, heterociclilo o hetarilo en cada caso opcionalmente sustituido, representan ciano, alquilamino C₁-C₆ o di(alquil C₁-C₆)amino,

10 R⁴ representa halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, representa cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalqueno C₄-C₆, alcoxilo C₁-C₆, haloalcoxilo C₁-C₆ en cada caso opcionalmente sustituido, representa fenilo, fenoxilo, heterociclilo o hetarilo en cada caso opcionalmente sustituido, representa ciano, alquilamino C₁-C₆ o di(alquil C₁-C₆)amino,

15 R¹, R² y R³ independientemente entre sí, iguales o distintos, preferentemente representan hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, representan ciclopropilo o ciclopropilo, alcoxilo C₁-C₄ en cada caso opcionalmente sustituido, representan en cada caso fenilo o fenoxilo o ciano opcionalmente sustituido,

R⁴ preferentemente representa flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, representa ciclopropilo o ciclopropilo, alcoxilo C₁-C₄ en cada caso opcionalmente sustituido, representa en cada caso fenilo o fenoxilo o ciano opcionalmente sustituido,

20 R¹, R² y R³ independientemente entre sí, iguales o distintos, especialmente preferentemente representan hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, i-propilo, n-propilo o ciclopropilo,

R⁴ especialmente preferentemente representa cloro, bromo, metilo, etilo, i-propilo, n-propilo o ciclopropilo,

R¹ de manera muy especialmente preferente representa alquilo C₁-C₄ (de manera destacada representa metilo, etilo o isopropilo),

25 R² de manera muy especialmente preferente representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o halógeno (de manera destacada representa hidrógeno, metilo o cloro),

R³ de manera muy especialmente preferente representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ (de manera destacada representa hidrógeno, metilo o etilo),

n representa 0, 1 o 2,

30 n preferentemente representa 0 o 1,

n especialmente preferentemente representa 0 o 1,

n de manera muy especialmente preferente representa 0.

En las definiciones de los símbolos indicados en las fórmulas anteriores se usaron términos colectivos, que representan en general de manera representativa los siguientes sustituyentes:

35 **Halógeno:** flúor, cloro, bromo y yodo

40 **Alquilo:** restos hidrocarburo saturados, lineales o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo alquilo C₁-C₆ tal como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilo-1-metilpropilo y 1-etilo-2-metilpropilo; heptilo, octilo.

Haloalquilo: grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 8 átomos de carbono, pudiendo estar sustituidos en estos grupos en parte o completamente los átomos de hidrógeno por átomos de halógeno tal como se mencionó anteriormente, por ejemplo haloalquilo C₁-C₃ tal como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo y 1,1,1-trifluoroprop-2-ilo.

Alquenilo: restos hidrocarburo insaturados, lineales o ramificados con 2 a 8 átomos de carbono y un doble enlace en una posición aleatoria, por ejemplo alquenilo C₂-C₆ tal como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletlenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etilo-1-propenilo, 1-etilo-2-propenilo, 1-etilo-3-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etilo-1-butenilo, 1-etilo-2-butenilo, 1-etilo-3-butenilo, 2-etilo-1-butenilo, 2-etilo-2-butenilo, 2-etilo-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etilo-1-metil-2-propenilo, 1-etilo-2-metil-1-propenilo y 1-etilo-2-metil-2-propenilo.

Alquinilo: grupos hidrocarburo lineales o ramificados con 2 a 8 átomos de carbono y un triple enlace en una posición aleatoria, por ejemplo alquinilo C₂-C₆ tal como etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-propinilo, 1-pentinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 4-pentinilo, 1-metil-2-butinilo, 1-metil-3-butinilo, 2-metil-3-butinilo, 3-metil-1-butinilo, 1,1-dimetil-2-propinilo, 1-etilo-2-propinilo, 1-hexinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, 5-hexinilo, 1-metil-2-pentinilo, 1-metil-3-pentinilo, 1-metil-4-pentinilo, 2-metil-3-pentinilo, 2-metil-4-pentinilo, 3-metil-1-pentinilo, 3-metil-4-pentinilo, 4-metil-1-pentinilo, 4-metil-2-pentinilo, 1,1-dimetil-2-butinilo, 1,1-dimetil-3-butinilo, 1,2-dimetil-3-butinilo, 2,2-dimetil-3-butinilo, 3,3-dimetil-1-butinilo, 1-etilo-2-butinilo, 1-etilo-3-butinilo, 2-etilo-3-butinilo y 1-etilo-1-metil-2-propinilo.

Cicloalquilo: grupos hidrocarburo saturados, monocíclicos con 3 a 8 miembros de anillo de carbono, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

Cicloalquenilo: grupos hidrocarburo monocíclicos, no aromáticos con 4 a 8 miembros de anillo de carbono con al menos un doble enlace, tal como ciclopenten-1-ilo, ciclohexen-1-ilo, ciclohepta-1,3-dien-1-ilo.

Heterociclilo/hetarilo: anillo de 5 a 7 miembros heterocíclico, no sustituido o sustituido, insaturado o total o parcialmente saturado, o anillo de 3 a 8 miembros heterocíclico, insaturado o total o parcialmente saturado, que contiene hasta 4 átomos de nitrógeno o como alternativa 1 átomo de nitrógeno y hasta 2 heteroátomos adicionales, seleccionados de N, O y S: por ejemplo oxiranilo, aziridinilo, 2-tetrahidrofuranilo, 3-tetrahidrofuranilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-tetrahidrotienilo, 2-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, 3-isoxazolidinilo, 4-isoxazolidinilo, 5-isoxazolidinilo, 3-isotiazolidinilo, 4-isotiazolidinilo, 5-isotiazolidinilo, 3-pirazolidinilo, 4-pirazolidinilo, 5-pirazolidinilo, 2-oxazolidinilo, 4-oxazolidinilo, 5-oxazolidinilo, 2-tiazolidinilo, 4-tiazolidinilo, 5-tiazolidinilo, 2-imidazolidinilo, 4-imidazolidinilo, 1,2,4-oxadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-oxadiazolidin-5-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-5-ilo, 1,2,4-triazolidin-3-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-2-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-2-ilo, 1,3,4-triazolidin-2-ilo, 2,3-dihidrofur-2-ilo, 2,3-dihidrofur-3-ilo, 2,4-dihidrofur-2-ilo, 2,3-dihidrotien-2-ilo, 2,3-dihidrotien-3-ilo, 2,4-dihidrotien-2-ilo, 2-pirrolin-2-ilo, 2-pirrolin-3-ilo, 3-pirrolin-2-ilo, 3-pirrolin-3-ilo, 2-isoxazolin-3-ilo, 3-isoxazolin-3-ilo, 4-isoxazolin-3-ilo, 2-isoxazolin-4-ilo, 3-isoxazolin-4-ilo, 4-isoxazolin-4-ilo, 2-isoxazolin-5-ilo, 3-isoxazolin-5-ilo, 4-isoxazolin-5-ilo, 2-isotiazolin-3-ilo, 3-isotiazolin-3-ilo, 4-isotiazolin-3-ilo, 2-isotiazolin-4-ilo, 3-isotiazolin-4-ilo, 4-isotiazolin-4-ilo, 2-isotiazolin-5-ilo, 3-isotiazolin-5-ilo, 4-isotiazolin-5-ilo, 2,3-dihidropirazol-1-ilo, 2,3-dihidropirazol-2-ilo, 2,3-dihidropirazol-3-ilo, 2,3-dihidropirazol-4-ilo, 2,3-dihidropirazol-5-ilo, 3,4-dihidropirazol-1-ilo, 3,4-dihidropirazol-3-ilo, 3,4-dihidropirazol-4-ilo, 3,4-dihidropirazol-5-ilo, 4,5-dihidropirazol-1-ilo, 4,5-dihidropirazol-3-ilo, 4,5-dihidropirazol-4-ilo, 4,5-dihidropirazol-5-ilo, 2,3-dihidrooxazol-2-ilo, 2,3-dihidrooxazol-3-ilo, 2,3-dihidrooxazol-4-ilo, 2,3-dihidrooxazol-5-ilo, 3,4-dihidrooxazol-2-ilo, 3,4-dihidrooxazol-3-ilo, 3,4-dihidrooxazol-4-ilo, 3,4-dihidrooxazol-5-ilo, 3,4-dihidrooxazol-2-ilo, 3,4-dihidrooxazol-3-ilo, 3,4-dihidrooxazol-4-ilo, 2-piperidinilo, 3-piperidinilo, 4-piperidinilo, 1,3-dioxan-5-ilo, 2-tetrahidropiranilo, 4-tetrahidropiranilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-hexahidropiridazinilo, 4-hexahidropiridazinilo, 2-hexahidropirimidinilo, 4-hexahidropirimidinilo, 5-hexahidropirimidinilo, 2-piperazinilo, 1,3,5-hexahidro-triazin-2-ilo y 1,2,4-hexahidrotiazin-3-ilo, 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo, 5-isoxazolilo, 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo, 5-isotiazolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, 1,2,4-oxadiazol-5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo y 1,3,4-triazol-2-ilo, 1-pirrolilo, 1-pirazolilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1-imidazolilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,3,4-triazol-1-ilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirazinilo, 1,3,5-triazin-2-ilo y 1,2,4-triazin-3-ilo.

Sorprendentemente, de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención los compuestos de fórmula (II) pueden prepararse con una mejor selectividad y en mayor rendimiento que de acuerdo con los procedimientos que se habían conocido anteriormente.

5 Como disolvente para la reacción de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención sirven el agua y soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno.

La cantidad de cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno que va a emplearse para la diazotización de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención puede variarse en amplios límites. Se utilizará al menos la cantidad que, correspondientemente a los procedimientos conocidos, es necesaria para diazotar por completo la anilina de fórmula (I) en presencia de nitrito de sodio o de potasio.

10 La cantidad de nitrito de sodio o de potasio para la diazotización en la primera etapa del procedimiento se selecciona de acuerdo con métodos conocidos de modo que no se utiliza más de la cantidad exactamente necesaria, o un ligero exceso, que se elimina de nuevo después de haber tenido lugar la diazotización de manera conocida mediante adición de por ejemplo ácido sulfámico.

15 La diazotización puede llevarse a cabo de manera conocida a temperaturas entre -20 y +60 °C. Se prefieren temperaturas entre -10 y +30 °C.

Los tiempos de reacción de la primera etapa del procedimiento ascienden a entre 1 y 6 horas.

En la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, se convierte la sal de diazonio en presencia de una sal de hierro (II) o hierro (III) en los compuestos aromáticos de cloro o bromo de fórmula (II).

20 La cantidad de compuesto de hierro (II) o hierro (III) que va a emplearse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención no es crítica. De este modo pueden emplearse por ejemplo de 0,005 a 2 moles de compuesto de hierro (II) o hierro (III) por mol de anilina. Se prefieren de 0,01 a 1 mol por mol de anilina. Se prefieren especialmente de 0,05 a 0,75 moles por mol de anilina.

25 Como compuestos de hierro (II) o hierro (III) se mencionan a modo de ejemplo: sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), fluoruro de hierro (II), fluoruro de hierro (III), acetato de hierro (II), propionato de hierro (II), estearato de hierro (II), sulfamato de hierro (II), oxalato de hierro (II), oxalato de hierro (III), citrato de hierro (III), gluconato de hierro (II), acetilacetato de hierro (II), acetilacetato de hierro (III), nitrato de hierro (III), fosfato de hierro (III), sulfato de amonio-hierro (II), sulfato de amonio-hierro (III), óxido de hierro (II,III) y óxido de hierro (III). Se prefieren sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), bromuro de hierro (II) y bromuro de hierro (III).

30 En la presentación de estos compuestos de hierro se expresan en cada caso también las formas de hidrato existentes.

35 Puede ser ventajoso, a través del cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno empleado en la diazotización, emplear en la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención cantidades adicionales de cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno, para conseguir una conversión lo más amplia posible de la sal de diazonio para dar el compuesto de cloro o bromo.

En lugar de cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno pueden emplearse en su lugar también cloruros o bromuros alcalinos o alcalinotérreos. Como cloruros o bromuros alcalinos o alcalinotérreos se mencionan a modo de ejemplo cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de sodio, bromuro de potasio y bromuro de magnesio.

40 Se prefieren cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de litio, bromuro de sodio y bromuro de potasio.

Las cantidades de cloruros o bromuros empleados adicionalmente en la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención pueden variarse en amplios límites. Habitualmente se encuentran entre 0 y 20 moles por cada mol de anilina de fórmula (I), preferentemente entre 0,5 y 15 moles por cada mol de anilina de fórmula (I).

45 Como disolvente para la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se usa preferentemente agua. La cantidad de agua depende de la cantidad y la solubilidad de los cloruros o bromuros usados en cada caso, o resulta de la concentración de las soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno usadas. Por regla general, se seleccionará para conseguir un alto rendimiento espacio-tiempo de esta cantidad de agua tan pequeña como sea posible.

50 La segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a temperaturas entre 20 y 120 °C. Se prefieren temperaturas entre 30 y 100 °C.

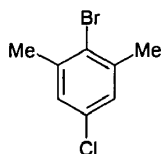
Los tiempos de reacción de la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención asciende a entre 1 y 6 horas.

El procedimiento de acuerdo con la invención, procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (II), se configura preferentemente de modo que las etapas se llevan a cabo una tras otra sin aislamiento del producto intermedio.

5 La preparación de compuestos de fórmula (II) de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos de preparación:

Ejemplo 1:

4-Cloro-2,6-dimetil-bromobenceno



10 Se disponen 65 ml de HBr acuoso al 48 % y se añaden en porciones 15,56 g [0,1 moles] de 4-cloro-2,6-dimetil-anilina. La suspensión densa resultante se agita durante 15 minutos a 80 °C. Después se enfría hasta -10 °C y se añade gota a gota en el plazo de aproximadamente 40 minutos una solución de 8 g [0,116 moles] de NaNO₂ en 35 ml de agua de modo que la temperatura no supera -5 °C. Se añaden 80 mg de ácido sulfámico. Entonces se dosifica la suspensión enfriada hasta -10 °C de la sal de diazonio en el plazo de aproximadamente 25 minutos en una solución calentada hasta 80 °C de 28,6 g [0,103 moles] de FeSO₄ x 7 H₂O en 65 ml de HBr acuoso al 62 %. Se agita
15 después durante 1 hora más a 80 °C, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se mezcla la mezcla de reacción con 125 ml de agua, se separan las fases y se extrae la fase acuosa tres veces con 50 ml de cloruro de metileno respectivamente. Las fases orgánicas reunidas se lavan dos veces con 25 ml de agua respectivamente, se secan y se concentran a presión reducida. Se obtienen 17,2 g de un aceite, que según CG contiene el 95,6 % de 4-cloro-2,6-dimetil-bromobenceno (75 % del teórico).

20 **Ejemplo 2:**

4-Cloro-2,6-dimetil-bromobenceno

Se procede tal como en el Ejemplo 1, sin embargo se emplean solo 13,9 g [0,05 moles] de FeSO₄ x 7 H₂O. Se obtienen 19,7 g de un aceite, que según CG contiene el 97,7 % de 4-cloro-2,6-dimetil-bromobenceno (87 % del teórico).

25 **Ejemplo 3:**

4-Cloro-2,6-dimetil-bromobenceno

Se procede tal como en el Ejemplo 1, sin embargo se emplean solo 6,95 g [0,025 moles] de FeSO₄ x 7 H₂O. Se obtienen 20,7 g de un aceite, que según CG contiene el 97,1 % de 4-cloro-2,6-dimetil-bromobenceno (91 % del teórico).

30 **Ejemplo 4:**

4-Cloro-2,6-dimetil-bromobenceno

Se procede tal como en el Ejemplo 1, sin embargo se emplean solo 3,475 g [0,0125 moles] de FeSO₄ x 7 H₂O. Se obtienen 21,5 g de un aceite, que según CG contiene el 92 % de 4-cloro-2,6-dimetil-bromobenceno (90 % del teórico).

35 **Ejemplo 5:**

4-Cloro-2,6-dimetil-bromobenceno

Se procede tal como en el Ejemplo 1, sin embargo se emplean solo 1,668 g [0,006 moles] de FeSO₄ x 7 H₂O. Se obtienen 21,4 g de un aceite, que según CG contiene el 84,8 % de 4-cloro-2,6-dimetil-bromobenceno (83 % del teórico).

40 **Ejemplo comparativo 1:**

4-Cloro-2,6-dimetil-bromobenceno

45 Se disponen 75 ml de HBr acuoso al 48 % y se añaden en porciones 19,67 g [0,12 moles] de 4-cloro-2,6-dimetil-anilina. La suspensión densa resultante se agita durante 15 minutos a 80 °C. Después se enfría hasta -10 °C y se añade gota a gota en el plazo de aproximadamente 1 h una solución de 9,6 g [0,139 moles] de NaNO₂ en 45 ml de agua de modo que la temperatura no supera -5 °C. Se añaden 100 mg de ácido sulfámico. Entonces se dosifica la

- 5 suspensión enfriada hasta $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la sal de diazonio en el plazo de aproximadamente 35 minutos en una solución calentada hasta $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 17,93 g [0,125 moles] de Cu(I)Br en 75 ml de HBr acuoso al 62 %. Se agita después durante 1 hora más a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se mezcla la mezcla de reacción con 125 ml de agua, se separan las fases y se extrae la fase acuosa tres veces con 50 ml de cloruro de metileno respectivamente. Las fases orgánicas reunidas se lavan dos veces con 25 ml de agua respectivamente, se secan y se concentran a presión reducida. Se obtienen 20,2 g de un aceite, que según CG contiene el 95,5 % de 4-cloro-2,6-dimetil-bromobenceno (73 % del teórico).

Ejemplo comparativo 2:

4-Cloro-2,6-dimetil-bromobenceno

- 10 Se procede tal como en el Ejemplo comparativo 1, sin embargo se emplean solo 8,607 g [0,06 moles] de Cu(I)Br. Se obtienen 23,6 g de un aceite, que según CG contiene el 81,9 % de 4-cloro-2,6-dimetil-bromobenceno (73 % del teórico).

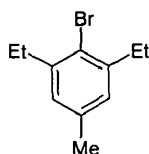
Ejemplo comparativo 3:

4-Cloro-2,6-dimetil-bromobenceno

- 15 Se procede tal como en el Ejemplo comparativo 1, sin embargo se emplean solo 4,304 g [0,03 moles] de Cu(I)Br. Se obtienen 23,7 g de un aceite, que según CG contiene el 82 % de 4-cloro-2,6-dimetil-bromobenceno (74 % del teórico).

Ejemplo 6:

2,6-Dietil-4-metil-bromobenceno



- 20 Se disponen 65 ml de HBr acuoso al 48 % y se añaden en porciones 16,33 g [0,1 moles] de 2,6-dietil-4-metil-anilina. La suspensión densa resultante se agita durante 15 minutos a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después se enfría hasta $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se añade gota a gota en el plazo de aproximadamente 1 h una solución de 8 g [0,116 moles] de NaNO_2 en 35 ml de agua de modo que la temperatura no supera $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se añaden 80 mg de ácido sulfámico. Entonces se dosifica la suspensión
- 25 enfriada hasta $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la sal de diazonio en el plazo de aproximadamente 30 minutos en una solución calentada hasta $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 13,9 g [0,05 moles] de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{ H}_2\text{O}$ en 65 ml de HBr acuoso al 62 %. Se agita después durante 1 hora más a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se mezcla la mezcla de reacción con 125 ml de agua, se separan las fases y se extrae la fase acuosa tres veces con 50 ml de cloruro de metileno respectivamente. Las
- 30 fases orgánicas reunidas se lavan dos veces con 25 ml de agua respectivamente, se secan y se concentran a presión reducida. Se obtienen 21,3 g de un aceite, que según CG contiene el 94,6 % de 2,6-dietil-4-metil-bromobenceno (89 % del teórico).

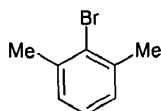
Ejemplo 7:

2,6-Dietil-4-metil-bromobenceno

- 35 Se procede tal como en el Ejemplo 6, sin embargo en la segunda etapa del procedimiento, en lugar del ácido bromhídrico se usa una solución de 7,5 g [0,75 moles] de NaBr en 70 ml de agua. Se obtienen 21,9 g de un aceite, que según CG contiene el 93,3 % de 2,6-dietil-4-metil-bromobenceno (90 % del teórico).

Ejemplo 8:

2,6-Dimetil-bromobenceno

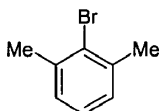


- 40 Se disponen 65 ml de HBr acuoso al 48 % y se añaden en porciones 12,12 g [0,1 moles] de 2,6-dimetilanilina. La suspensión densa resultante se agita durante 15 minutos a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después se enfría hasta $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se añade gota a gota en el plazo de aproximadamente 1 h una solución de 8 g [0,116 moles] de NaNO_2 en 35 ml de agua de modo que la temperatura no supera $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se añaden 80 mg de ácido sulfámico. Entonces se dosifica la suspensión
- 45 enfriada hasta $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la sal de diazonio en el plazo de aproximadamente 30 minutos en una solución calentada hasta $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 13,9 g [0,05 moles] de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{ H}_2\text{O}$ en 65 ml de HBr acuoso al 62 %. Se agita después durante 1

hora más a 80 °C, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se mezcla la mezcla de reacción con 125 ml de agua, se separan las fases y se extrae la fase acuosa tres veces con 50 ml de cloruro de metileno respectivamente. Las fases orgánicas reunidas se lavan dos veces con 25 ml de agua respectivamente, se secan y se concentran a presión reducida. Se obtienen 17,4 g de un aceite, que según CG contiene el 83 % de 2,6-dimetil-bromobenceno (78 % del teórico).

Ejemplo comparativo 4:

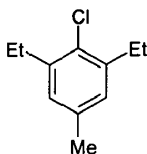
2,6-Dimetil-bromobenceno



Se disponen 125 ml de HBr acuoso al 48 % y se añaden en porciones 24,24 g [0,2 moles] de 2,6-dimetilanilina. La suspensión densa resultante se agita durante 15 minutos a 80 °C. Después se enfría hasta -10 °C y se añade gota a gota en el plazo de aproximadamente 1 h una solución de 16 g [0,232 moles] de NaNO₂ en 70 ml de agua de modo que la temperatura no supera -5 °C. Se añaden 160 mg de ácido sulfámico. Entonces se dosifica la suspensión enfriada hasta -10 °C de la sal de diazonio en el plazo de aproximadamente 45 minutos en una solución calentada hasta 60 °C de 31,6 g [0,22 moles] de Cu(I)Br en 130 ml de HBr acuoso al 62 %. Se agita después durante 1 hora más a 80 °C, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se mezcla la mezcla de reacción con 250 ml de agua, se separan las fases y se extrae la fase acuosa tres veces con 100 ml de cloruro de metileno respectivamente. Las fases orgánicas reunidas se lavan con 50 ml de agua respectivamente y solución acuosa saturada de NaCl, se secan y se concentran a presión reducida. Se obtienen 33,3 g de un aceite, que según CG contiene el 75,6 % de 2,6-dimetil-bromobenceno (68 % del teórico).

Ejemplo 9:

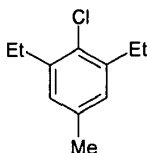
2,6-Dietil-4-metil-clorobenceno



Se disponen 65 ml de HCl acuoso al 36 % y se añaden en porciones 16,33 g [0,1 moles] de 2,6-dietil-4-metil-anilina. La suspensión densa resultante se agita durante 5 minutos a 65 °C. Después se enfría hasta -10 °C y se añade gota a gota en el plazo de aproximadamente 1 h una solución de 8 g [0,116 moles] de NaNO₂ en 35 ml de agua de modo que la temperatura no supera -5 °C. Se añaden 80 mg de ácido sulfámico. Entonces se dosifica la suspensión enfriada hasta -10 °C de la sal de diazonio en el plazo de aproximadamente 30 minutos en una solución calentada hasta 70 °C de 13,9 g [0,05 moles] de FeSO₄ x 7 H₂O en 65 ml de HCl acuoso al 36 %. Se agita después durante 1 hora más a 65-75 °C, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se mezcla la mezcla de reacción con 200 ml de agua, se separan las fases y se extrae la fase acuosa tres veces con 50 ml de cloruro de metileno respectivamente. Las fases orgánicas reunidas se lavan dos veces con 25 ml de agua respectivamente, se secan y se concentran a presión reducida. Se obtienen 17,3 g de un aceite, que según CG contiene el 87,6 % de 2,6-dietil-4-metil-clorobenceno (83 % del teórico).

Ejemplo 10:

2,6-Dietil-4-metil-clorobenceno

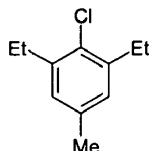


Se disponen 65 ml de HCl acuoso al 36 % y se añaden en porciones 16,33 g [0,1 moles] de 2,6-dietil-4-metil-anilina. La suspensión densa resultante se agita durante 5 minutos a 65 °C. Después se enfría hasta -10 °C y se añade gota a gota en el plazo de aproximadamente 1 h una solución de 8 g [0,116 moles] de NaNO₂ en 35 ml de agua de modo que la temperatura no supera -5 °C. Se añaden 80 mg de ácido sulfámico. Entonces se dosifica la suspensión enfriada hasta -10 °C de la sal de diazonio en el plazo de aproximadamente 30 minutos en una solución calentada hasta 70 °C de 8,36 g [0,05 moles] de FeCl₃ en 65 ml de HCl acuoso al 36 %. Se agita después durante 1 hora más a 65-75 °C, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se mezcla la mezcla de reacción con 200 ml de agua, se separan las fases y se extrae la fase acuosa tres veces con 50 ml de cloruro de metileno respectivamente. Las fases

orgánicas reunidas se lavan dos veces con 25 ml de agua respectivamente, se secan y se concentran a presión reducida. Se obtienen 18,1 g de un aceite, que según CG contiene el 89 % de 2,6-dietil-4-metil-clorobenceno (88 % del teórico).

Ejemplo 11:

5 **2,6-Dietil-4-metil-clorobenceno**



Se disponen 65 ml de HCl acuoso al 36 % y se añaden en porciones 16,33 g [0,1 moles] de 2,6-dietil-4-metil-anilina. La suspensión densa resultante se agita durante 5 minutos a 50 °C. Después se enfría hasta -10 °C y se añade gota a gota en el plazo de aproximadamente 1 h una solución de 8 g [0,116 moles] de NaNO₂ en 35 ml de agua de modo que la temperatura no supera -5 °C. Se añaden 80 mg de ácido sulfámico. Entonces se dosifica la suspensión enfriada hasta -10 °C de la sal de diazonio en el plazo de aproximadamente 30 minutos en una solución calentada hasta 65 °C de 4,18 g [0,025 moles] de FeCl₃ en 65 ml de HCl acuoso al 36 %. Se agita después durante 1 hora más a 65 °C, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se mezcla la mezcla de reacción con 200 ml de agua, se separan las fases y se extrae la fase acuosa tres veces con 50 ml de cloruro de metileno respectivamente. Las fases orgánicas reunidas se lavan dos veces con 25 ml de agua respectivamente, se secan y se concentran a presión reducida. Se obtienen 17,9 g de un aceite, que según CG contiene el 93,1 % de 2,6-dietil-4-metil-clorobenceno (91 % del teórico).

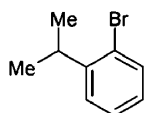
Ejemplo 12:

2,6-Dietil-4-metil-clorobenceno

20 Se procede tal como en el Ejemplo 10, sin embargo en la segunda etapa en lugar del ácido clorhídrico se emplea una solución de 7,85 g [0,785 moles] de LiCl en 40 ml de agua. Se obtienen 17 g de un aceite, que según CG contiene el 90,3 % de 2,6-dietil-4-metil-clorobenceno (84 % del teórico).

Ejemplo 13:

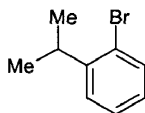
2-Isopropil-bromobenceno



25 Se disponen 65 ml de HBr acuoso al 48 % y se añaden en porciones 13,5 g [0,1 moles] de 2-isopropil-anilina. La suspensión densa resultante se agita durante 15 minutos a 80 °C. Después se enfría hasta -10 °C y se añade gota a gota en el plazo de aproximadamente 1 h una solución de 8 g [0,116 moles] de NaNO₂ en 35 ml de agua de modo que la temperatura no supera -5 °C. Se añaden 80 mg de ácido sulfámico. Entonces se dosifica la suspensión poco densa enfriada hasta -10 °C de la sal de diazonio en el plazo de aproximadamente 30 minutos en una solución calentada hasta 70 °C de 13,9 g [0,05 moles] de FeSO₄ x 7 H₂O en 65 ml de HBr acuoso al 62 %. Se agita después durante 1 hora más sin calentamiento adicional y se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se mezcla la mezcla de reacción con 125 ml de agua, se separan las fases y se extrae la fase acuosa tres veces con 50 ml de cloruro de metileno respectivamente. Las fases orgánicas reunidas se lavan dos veces con 25 ml de agua respectivamente, se secan y se concentran a presión reducida. Se obtienen 18,75 g de un aceite, que según CG contiene el 82,3 % de 2-isopropil-bromobenceno (77,5 % del teórico).

Ejemplo comparativo 5:

2-Isopropil-bromobenceno



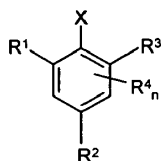
40 Se procede tal como en el Ejemplo 13, sin embargo, a este respecto la reacción se lleva a cabo en presencia de

ES 2 616 269 T3

7,17 g [0,05 moles] de Cu(I)Br en lugar de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$. Resultan 18,2 g de un aceite, que según CG contiene el 65,4 % de 2-isopropil-bromobenceno (65,4 % del teórico).

REIVINDICACIONES

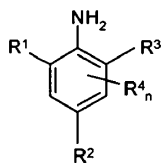
1. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (II)



(II)

en la que

- 5 X representa cloro o bromo,
 R¹, R² y R³ independientemente entre sí, iguales o distintos, representan hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, representan cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalqueno C₄-C₆, alcoxilo C₁-C₆, haloalcoxilo C₁-C₆ en cada caso dado el caso sustituidos, representan fenilo, fenoxilo, heterociclilo o hetarilo en cada caso dado el caso sustituidos, representan ciano, alquilamino C₁-C₆ o di(alquil C₁-C₆)amino,
 10 R⁴ representa halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, representa cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalqueno C₄-C₆, alcoxilo C₁-C₆, haloalcoxilo C₁-C₆ en cada caso dado el caso sustituidos, representa fenilo, fenoxilo, heterociclilo o hetarilo en cada caso dado el caso sustituidos, representa ciano, alquilamino C₁-C₆ o di(alquil C₁-C₆)amino,
 n representa 0, 1 o 2
 15 **caracterizado porque** se diazotiza el compuesto de fórmula (I)



(I)

en la que R¹, R², R³, R⁴ y n tienen los significados mencionados anteriormente,

- en presencia de ácidos clorhídrico o bromhídrico acuosos por medio de nitrito de sodio o de potasio y a continuación se hace reaccionar mediante adición de un compuesto de hierro (II) o hierro (III) y dado el caso cantidades adicionales de cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno o cloruros o bromuros alcalinos o alcalinotérreos, no empleándose sales de cobre.

2. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (II) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

- X representa cloro o bromo,
 25 R¹, R² y R³ independientemente entre sí, iguales o distintos, representan hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, representan cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalqueno C₄-C₆, alcoxilo C₁-C₆, haloalcoxilo C₁-C₆ en cada caso dado el caso sustituidos, representan fenilo, fenoxilo, heterociclilo o hetarilo en cada caso dado el caso sustituidos, representan ciano, alquilamino C₁-C₆ o di(alquil C₁-C₆)amino,
 R⁴ representa halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, representa cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalqueno C₄-C₆, alcoxilo C₁-C₆, haloalcoxilo C₁-C₆ en cada caso dado el caso sustituidos, representa fenilo, fenoxilo, heterociclilo o hetarilo en cada caso dado el caso sustituidos, representa ciano, alquilamino C₁-C₆ o di(alquil C₁-C₆)amino,
 30 n representa 0, 1 o 2.

3. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (II) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

- X representa cloro o bromo,
 35 R¹, R² y R³ independientemente entre sí, iguales o distintos, representan hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, representan ciclopropilo o ciclopentilo, alcoxilo C₁-C₄ en cada caso dado el caso sustituidos, representan en cada caso fenilo o fenoxilo o ciano opcionalmente sustituidos,
 R⁴ representa flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, representa ciclopropilo o ciclopentilo, alcoxilo C₁-C₄ en cada caso dado el caso sustituidos, representa fenilo o fenoxilo o ciano en cada caso dado el caso sustituidos,
 40 n representa 0 o 1.

4. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (II) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

- X representa cloro o bromo,
 R¹, R² y R³ independientemente entre sí, iguales o distintos, representan hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, i-propilo, n-propilo o ciclopropilo,
 R⁴ representa cloro, bromo, metilo, etilo, i-propilo, n-propilo o ciclopropilo,
 n representa 0 o 1.
- 5
5. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (II) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
- X representa cloro o bromo,
 R¹ representa alquilo C₁-C₄,
 R² representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o halógeno,
 R³ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
 n representa 0.
- 10
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto de hierro (II) o hierro (III) se emplea en cantidad subestequiométrica.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el compuesto de hierro (II) o hierro (III) se emplea en cantidades de 0,01 a 1 mol por mol de anilina de fórmula (I).
- 15
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el compuesto de hierro (II) o hierro (III) se emplea en cantidades de 0,05 a 0,75 moles por mol de anilina de fórmula (I).
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como compuesto de hierro se usan sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), fluoruro de hierro (II), fluoruro de hierro (III), acetato de hierro (II), propionato de hierro (II), estearato de hierro (II), sulfamato de hierro (II), oxalato de hierro (II), oxalato de hierro (III), citrato de hierro (III), gluconato de hierro (II), acetilacetato de hierro (II), acetilacetato de hierro (III), nitrato de hierro (III), fosfato de hierro (III), sulfato de amonio-hierro (II), sulfato de amonio-hierro (III), óxido de hierro (II, III), óxido de hierro (III) o, siempre que existan, los hidratos respectivos.
- 20
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** como compuesto de hierro se usan sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III) o, siempre que existan, los hidratos respectivos.
- 25
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la segunda etapa se usa como fuente de cloruro o bromuro adicional un cloruro o un bromuro alcalinos o alcalinotérreos.
- 30
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** se usa cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, bromuro de litio, bromuro de sodio, bromuro de potasio o bromuro de magnesio.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la segunda etapa se usa como fuente de cloruro o bromuro adicional cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno.