



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 0714411-3 A2**

(22) Data de Depósito: 12/07/2007
(43) Data da Publicação: 12/03/2013
(RPI 2201)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 205/06
C07C 205/12
C07C 209/36
C07C 209/70
C07C 211/46

(54) **Título:** PROCESSO PARA PREPARAR ALQUILNITROBENZENOS E ALQUILANILINAS NÃO-RAMIFICADOS NA POSIÇÃO 1' A PARTIR DE NITROTOLUENOS

(30) **Prioridade Unionista:** 14/07/2006 DE 10 2006 033 091.9

(73) **Titular(es):** Bayer Cropscience AG

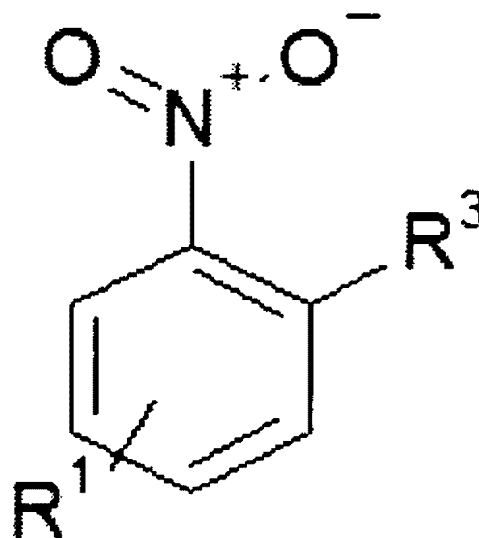
(72) **Inventor(es):** Alexander Straub

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007006176 de 12/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/006574de 17/01/2008

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAR ALOUILNITROBENZENOS E ALQUILANILINAS NÃO-RAMIFICADOS NA POSIÇÃO 1' A PARTIR DE NITROTOLUENOS. A presente invenção refere-se a um processo para preparar derivados de nitrobenzeno e derivados de anilina, que são importantes como produtos intermediários para alquilanilidas de ação fungicida.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PREPARAR ALQUILNITROBENZENOS E ALQUILANILINAS NÃO-RAMIFICADAS NA POSIÇÃO 1' A PARTIR DE NITROTOLUENOS**".

A presente invenção refere-se a um processo para preparar derivados de nitrobenzeno e derivados de anilina, que são importantes como produtos intermediários para alquilanilidas de ação fungicida.

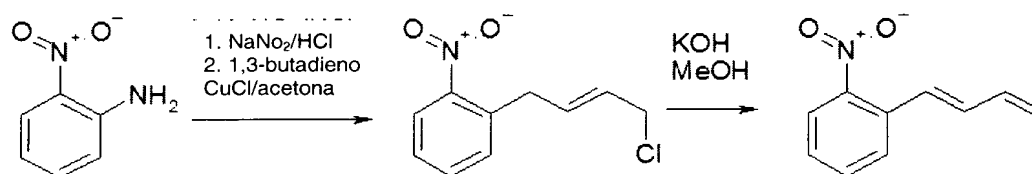
No estado da técnica já são descritos métodos de preparação para alquilanilinas não-ramificadas na posição 1'. São mencionadas a acilação de Friedel-Crafts de anilinas com cloretos de ácido e subsequente redução das cetonas formadas (EP-A-824099) ou a reação catalisada com paládio ou cobre de bromolquilbenzenos com benzofenonimina ou amoníaco, eventualmente seguida da dissociação do grupo protetor com hidroxilamina (WO-A-03074491 e WO-A-06061226).

Alquilnitrobenzenos podem ser convertidos através da redução do grupo nitro para alquilanilinas e até agora foram obtidos, por exemplo, através da nitração de compostos alquilaromáticos (EP-A-824099; WO-A-03074491) ou através da reação de derivados de nitrobenzeno com reagentes de Grignard (J. Org. Chem. 1980, 45, 522).

Contudo, os grupos nitro em reações de Grignard podem levar a vários subprodutos redox.

Em J. Organomet. Chem. (2006), 691(8), 1462 descreve-se a síntese de 1-[3,3-dimetilbut-1-en-1-il]-2-nitrobenzeno partindo de cloreto de 2-nitrobenzoíla. Com base nos altos custos e na toxicidade dos reagentes ali empregados, por exemplo, Me_3SnF , polimetil-hidroxissiloxano e $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, o método não pode ser economicamente praticado em um processo industrial.

Alquenilnitrobenzenos, tal como, por exemplo, 1-(2-nitrofenil)-1,3-butadieno, eram acessíveis, até agora, apenas através do processo representado no esquema (I) e oneroso (compare a US-A-2626960).



ESQUEMA 1

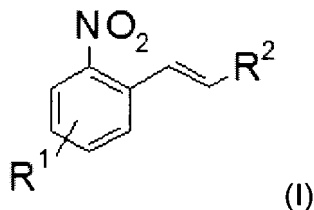
Reações Heck de compostos 2-halo-nitroaromáticos com alque-
nos também são prescritos no estado da técnica (Synthesis 2005, 2193;
Adv. Synth. Catal. 2002, 344, 172). Nesse caso, em geral, os compostos
aromáticos de cloro são essencialmente menos reativos do que compostos
5 aromáticos de bromo ou iodo. A reação de 2-bromonitrobenzeno com ácido
vinilborônico, por exemplo, leva a um rendimento de 74 % de vinilanilina,
enquanto que com 2-cloronitrobenzeno não se obtém qualquer rendimento
(JOC 2002, 67, 4968). Calculado para um processo de produção econômico,
contudo, são tomados em consideração apenas compostos aromáticos de
10 cloro.

Nos compostos orto-substituídos, encontra-se, além disso, uma
inibição adicional da reação.

Portanto, os processos descritos são não seletivos, complexos
e/ou antieconômicos.

15 O objetivo da presente invenção baseia-se em pôr um processo
à disposição para a preparação de alquil- e/ou alquenilanilinas e -nitroben-
zeno não-ramificados na posição 1'. Ao contrário dos processos descritos no
estado da técnica, as alquilanilinas não-ramificadas na posição 1' com me-
lhores seletividades devem ser obteníveis em altas purezas e rendimentos.

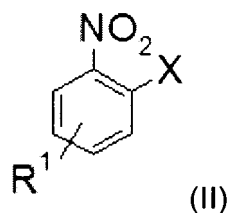
20 O objetivo foi surpreendentemente resolvido por um processo
para a preparação de derivados de nitrobenzeno, especialmente de alque-
nilnitrobenzenos da fórmula (I)



em que R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que
 R' é selecionado de H, F ou um grupo $O-C_{1-4}$ -alquila e é preferivelmente hi-
25 drogênio, encontra-se no substituinte R^1 , preferivelmente em posição meta
ou para, de modo particularmente preferido, na posição 4 (para em relação
ao grupo NO_2) do composto aromático

e R^2 representa i-propila, ciclopropila, etilenila ou t-butila, carac-

terizado pelo fato de se copularem 2-halogenonitrobenzenos da fórmula (II)



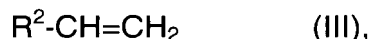
em que

R^1 tem o significado acima e

X é um átomo de halogênio, preferivelmente Cl ou Br, de modo

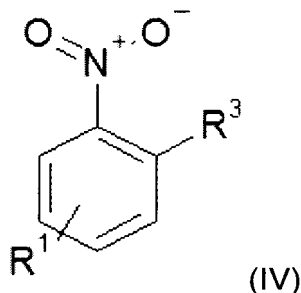
5 particularmente preferido Cl,

com alquenos da fórmula (III)



em que R^2 tem o significado acima.

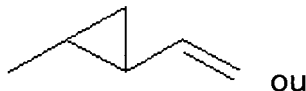
Uma segunda forma de concretização de acordo com a inven-
 10 ção, refere-se aos derivados de nitrobenzeno de acordo com a fórmula geral
 (IV)



na qual

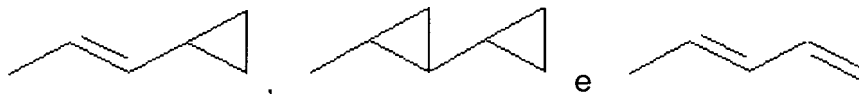
R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é
 selecionado de H, F ou $-O-C_{1-4}$ -alquila; e

15 R^3 representa $-CH=CH$ -i-prop, $-CH_2CH_2$ -t-But, $-CH_2CH_2$ -i-prop e

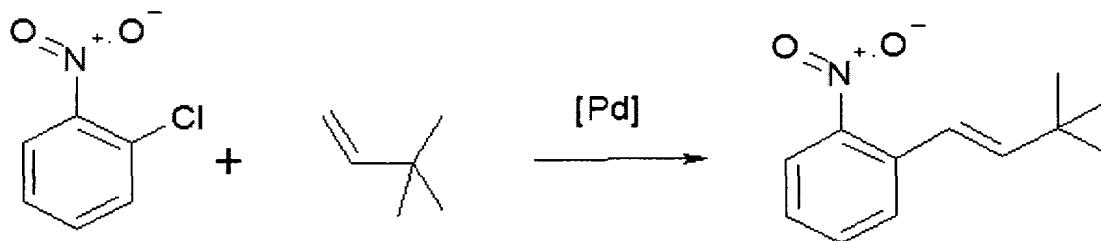


R^1 representa halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado
 de H, F ou $-O-C_{1-4}$ -alquila; e

R^3 representa $-CH=CH$ -t-But,



O processo de acordo com a invenção, pode ser representado exemplarmente pelo seguinte esquema (II):

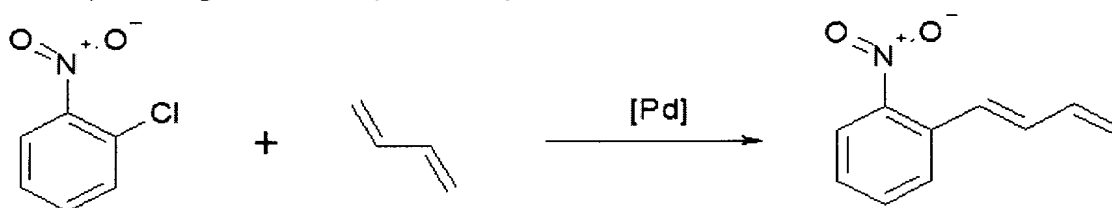


ESQUEMA (II)

O 1-[3,3-dimetilbut-1-en-1-il]-2-nitrobenzeno resultante de acordo com o esquema (II) pode ser convertido de maneira vantajosa através de hidrogenação em um estágio para 2-(3,3-dimetilbutil)fenilamina, que é descrita na WO-A-05042494 como um produto intermediário para substâncias ativas agrícolas.

Contudo, a síntese até agora conhecida decorre através de uma reação de Sonogashira dispendiosa da 2-bromocetanilida onerosa com a dimetilbutina onerosa, subsequente hidrogenação e desacetilação e, por isso, é dispendiosa e antieconômica.

O processo de acordo com a invenção, também pode ser ilustrado pelo seguinte exemplo vantajoso de acordo com o esquema (III):



ESQUEMA (III)

No contexto com a presente invenção, o termo halogênios abrange elementos, que são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo e iodo, sendo preferidos o flúor, cloro e bromo e o cloro e bromo são usados de maneira particularmente preferida.

Radicais eventualmente substituídos podem ser substituídos uma ou mais vezes, sendo que nas substituições múltiplas os substituintes podem ser iguais ou diferentes.

A definição $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquila abrange a maior faixa aqui definida pa-

ra um radical alquila. Individualmente, essa definição abrange os significados metila, etila, n-, iso-propila, n-, iso-, sec- e t-butila.

Os compostos de acordo com a invenção, podem estar eventualmente presentes como misturas das diversas formas isoméricas possíveis, especialmente de estereoisômeros, tais como, por exemplo, isômeros E e Z, treó e eritro, bem como isômeros ópticos, mas eventualmente também de tautômeros. Tanto os isômeros E, como também os Z, quanto também os treó e eritro, bem como os isômeros ópticos, misturas desejadas desses isômeros, bem como as possíveis formas tautômeras, são reivindicados.

De acordo com a presente invenção, a copulação do halogenonitrobenzeno (II) e do alqueno (III) pode ser efetuada na presença de um catalisador de metal de transição ou metal alcalino-terroso, preferivelmente na presença de um catalisador de paládio. Catalisadores adequados são selecionados, por exemplo, do grupo consistindo em $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{OH})_2$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (acac = acetilacetato), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, Pd_2dba_3 (dba = dibenzilidenacetona), dicloro-bis(trifenilfosfin)-paládio(II), $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$, tetraquis-(trifenilfosfin)-paládio(0), Pd/C ou nanopartículas de paládio.

Em relação a 1 mol do halogenonitrobenzeno (II), o catalisador de metal nobre é usado em uma proporção de 10,0 a 0,001% em mol, preferivelmente de 2,0 a 0,01% em mol, de modo particularmente preferido, de 1,0 a 0,1% em mol.

A execução do estágio de copulação análoga a Heck é preferivelmente efetuada na presença de uma base inorgânica ou orgânica. Exemplos de bases orgânicas são dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, dicitlohexilamina, piperidina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO).

Exemplos de bases inorgânicas são acetato de potássio, acetato de sódio, potassa, carbonato de sódio, t-butilato de potássio, t-butilato de sódio, t-amilato de sódio, sendo preferivelmente usados trietilamina, tributilamina, acetato de sódio e acetato de potássio.

O estágio de copulação de acordo com a invenção, pode ser

efetuado com ou sem adição de ligantes. Como ligantes podem ser usados triarilfosfinas, diarilalquilfosfinas, diarilfosfinas, tais como, por exemplo, tri(o-tolil)fosfina, trifenilfosfina, difenilcicloalquilfosfinas, di- e tri-(cicloalquil) fosfinas, diadamantilfosfina, dinorbornil-fosfina, di-terc-butilfosfina, dicitclohexilfosfina, diadamantilbutilfosfina, trialquilfosfitas e BINAP (BINAP = 2,2'-bis-(difetilfosfino)-1,1'-binaftaleno), dialquil-fosfinas, dialquil-arilfosfinas, trialquilfosfinas, diaril-(dialquilamino)fosfinas e aril-bis(dialquilamino)fosfinas e misturas destes, sendo preferivelmente usados tri(o-tolil)fosfina, trifenilfosfina, difenilcicloalquilfosfinas, di- e tri-(cicloalquil)fosfinas, diadamantilfosfina, dinorbornil-fosfina, di-terc-butilfosfina, dicitclohexilfosfina, diadamantilbutilfosfina, trialquilfosfitas e BINAP (BINAP = 2,2'-bis-(difetilfosfino)-1,1'-binaftaleno) e de modo particularmente preferido, tri(o-tolil)fosfina, trifenilfosfina, difenilmentil-fosfina, difenil-neomentilfosfina, BINAP.

Em uma forma de concretização preferida da invenção, os ligantes são acrescentados à mistura de reação na quantidade necessária para a proporção molar desejada. A mistura de reação pode conter ou um pré-estágio livre do catalisador de ligante, tal como, por exemplo, um sal de paládio, tal como PdCl_2 ou $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ou um complexo já contendo o ligante, tal como, por exemplo, dicloro-bis(trifenilfosfin)paládio(II) ou tetraquis-(trifenilfosfin)-paládio(0), ao qual se acrescenta adicionalmente uma quantidade correspondente do mesmo ou de outro ligante, até ajustar a proporção molar desejada.

O estágio de copulação de acordo com a invenção, é preferivelmente efetuado em um solvente ou mistura de solventes. Solventes adequados são, por exemplo, N,N-dialquilalcanamidas, tais como, por exemplo, N-metilpirrolidona, dimetilformamida e dimetilacetamida; cetonas, tais como acetona, dietilcetona, metil-etil-cetona e metil-isobutilcetona; nitrilas, tais como, por exemplo, acetonitrila e butironitrila; éteres, tais como, por exemplo, dimetoxietano (DME), tetra-hidrofurano (THF), 2-metil-THF e dioxano; álcoois, tais como, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol e álcool isoamílico; água; etilenocarbonato ou propilenocarbonato.

Em uma forma de concretização alternativa da presente inven-

ção, o estágio de copulação é efetuado na presença de água. Nesse caso, é possível utilizar triarilfosfinas, que são preferivelmente substituídas no composto aromático de maneira tal, que a hidrossolubilidade dos complexos de paládio formados aumenta. Tais substituintes podem ser, por exemplo, radicais de ácido sulfônico, grupos carboxila, radicais de ácido fosfônico, grupos fosfônio, grupos de peralquilamônio, grupos hidróxi e grupos poliéter.

Além disso, é possível utilizar sais de tetraalcônio, tais como brometo de tetrabutilamônio, acetato de tetrabutilamônio, $\text{Ar}_4\text{P-X}$ (em que arila representa fenila ou o-tolila e X representa cloro ou bromo).

Além disso, como ligantes tomam-se em consideração, por exemplo, EDTA, diazabutadienos substituídos ou 1,3-bis(aril)imidazol-carbenos.

A proporção de reagentes para solventes pode variar em uma ampla faixa. Preferivelmente, a proporção dos reagentes importa em 5 a 75% em peso, de modo particularmente preferido, em 10 a 50% em peso, em relação à mistura de solventes e reagentes.

O termo reagentes compreende, neste contexto, os 2-halogenonitrobenzenos, os alquenos, o complexo de Pd, os ligantes e as bases.

Na execução do estágio de copulação de acordo com a invenção, trabalha-se geralmente a temperaturas na faixa de 20°C a 150°C, preferivelmente na faixa de 50°C a 130°C.

Em uma forma de concretização preferida da presente invenção, utilizam-se para 1 mol do halogenonitrobenzeno da fórmula (II)

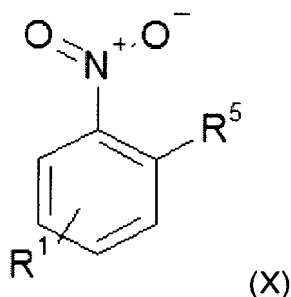
0,5 a 3,0 mols, preferivelmente 0,75 a 1,5 mol, de modo particularmente preferido, 1,0 a 1,2 mol do alqueno da fórmula (III), bem como

0,00001 e 0,01 mol, preferivelmente 0,0001 a 0,05 mol, de modo particularmente preferido, 0,001 a 0,01 mol do catalisador de metal de transição e

0,5 a 10 mols, preferivelmente 1 a 5 mol, de modo particularmente preferido, 2 a 3 mols de uma base.

Os compostos obtidos através da copulação de acordo com a invenção, podem ser hidrogenados através de subsequente hidrogenação

para formar compostos das fórmulas (X) ou (XI)

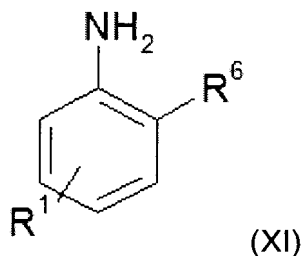


na qual

R¹ representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF₃)₂, em que R' é selecionado de H, F ou de um grupo O-C₁₋₄-alquila e é preferivelmente hidrogênio e

R⁵ representa -CH₂CH₂-t-Bu, -CH₂CH₂-i-prop, -CH₂-CH₂-ciclopropila e o substituinte R¹ se encontra preferivelmente em posição meta ou para, de modo particularmente preferido, na posição 4 (para em relação ao grupo NO₂) do composto aromático;

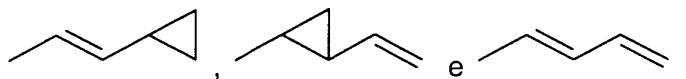
ou



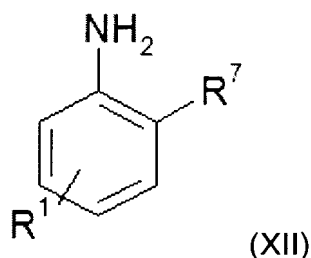
na qual

R¹ representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF₃)₂, em que R' é selecionado de H, F ou de um grupo O-C₁₋₄-alquila e é preferivelmente hidrogênio e o substituinte R¹ se encontra preferivelmente em posição meta ou para, de modo particularmente preferido, na posição 4 (para em relação ao grupo NH₂) e

R⁶ representa -CH₂CH₂-t-Bu, -CH₂CH₂-i-prop, -CH₂-CH₂-ciclopropila, -CH=CH-t-But, -CH=CH-i-prop,



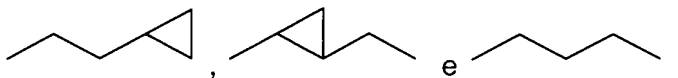
Um outro aspecto da presente invenção refere-se a um processo para preparações dos compostos de acordo com a fórmula (XII)



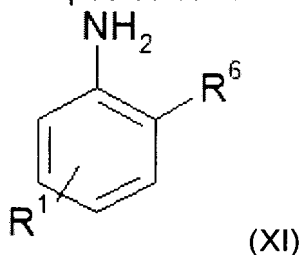
na qual

R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de H, F ou de um grupo $O-C_{1-4}$ -alquila e

R^7 representa $-CH_2CH_2-t-Bu$, $-CH_2CH_2-i-prop$,



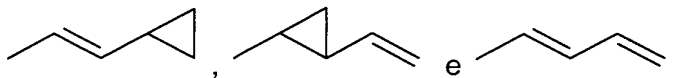
5 através de hidrogenação de compostos da fórmula (XI)



na qual

R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de H, F ou de um grupo $O-C_{1-4}$ -alquila e

R^6 representa $-CH=CH-t-Bu$, $-CH=CH-i-prop$,



10

As condições de reação da hidrogenação são conhecidas pelo técnico e descritas no estado da técnica, por exemplo, em Becker, H.G.D et al, Organikum (1976), Interdruck, Leipzig. De maneira particularmente preferida, a hidrogenação é efetuada na fase líquida e/ou gasosa na presença de catalisadores de hidrogenação adequados. Como catalisadores prestam-se especialmente Pd/C, PtO_2 e níquel de Raney.

A hidrogenação é normalmente efetuada com pressões de hidrogênio de 100 a 10000 kPa (1 a 100 bar), preferivelmente 200 a 3000 kPa (2 a 30 bar), de modo particularmente preferido, 500 a 1000 kPa (5 a 10 bar) e a temperaturas na faixa de 0 a 150°C, preferivelmente de 10 a 100°C e de

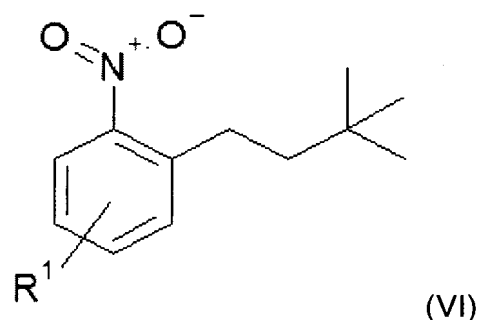
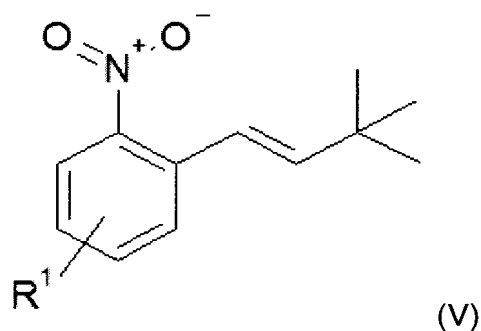
20

modo particularmente preferido, de 15 a 50°C.

Alternativamente, a hidrogenação pode ser efetuada com reagentes de hidrogenação, que são selecionados, por exemplo, de Zn, Fe, SnCl₂ e ditionita.

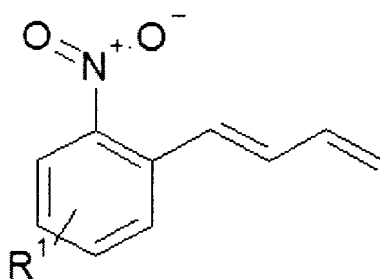
- 5 A hidrogenação pode ser efetuada na presença de um ácido. Os formiatos e hidrazina também são tomados em consideração como fontes de hidrogênio.

Como exemplo preferido para alquilnitrobenzenos, que são obtíveis de acordo com o presente processo, sejam mencionados os compostos de acordo com as seguintes fórmulas (V) e (VI):

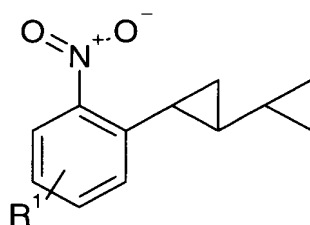
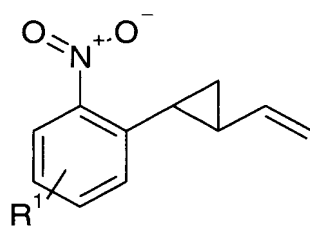
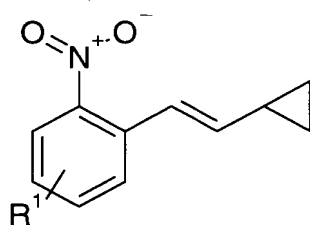


- nas quais R¹ representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF₃)₂, em que R' é selecionado de H, F ou de um grupo O-C₁₋₄-alquila e representa preferivelmente hidrogênio e o substituinte R¹ se encontra preferivelmente em posição meta ou para, de modo particularmente preferido na posição 4 (para em relação ao grupo NO₂) do composto aromático.
- 15

De acordo com uma outra forma de concretização do processo de acordo com a invenção, os compostos da fórmula (XII) obtidos através da copulação de acordo com a invenção



- na qual R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de H, F ou de um grupo $O-C_{1-4}$ -alquila e representa preferivelmente hidrogênio e o substituinte R^1 se encontra preferivelmente em posição meta ou para, de modo particularmente preferido na posição 4 (para em relação ao grupo NO_2) do composto aromático,
- 5 podem ser ciclopropanados para formar pelo menos um dos compostos (VII) até (IX)



- De acordo com a invenção, a ciclopropanação é efetuada através da reação de Simmons-Smith com di-halogenometano e zinco e/ou cobre ou dietilzinco. As condições de reação da ciclopropanação são conhecidas pelo técnico e prescritas no estado da técnica, por exemplo, em Org.
- 10

React. 1973, 20, páginas 1-131.

Alternativamente, a ciclopropanação também pode ser efetuada através de adição de carbeno com diazometano.

- Os compostos de acordo com as fórmulas gerais (VII), (VIII) e (IX) são especialmente importantes como intermediários de substâncias ativas agrícolas, tal como descrito na WO-A-03/074491.

Exemplos de concretização

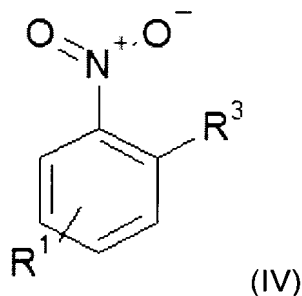
1-[3,3-dimetilbut-1-en-1-il]-2-nitrobenzeno

- A uma solução de 6 g (38 mmols) de 2-cloronitrobenzeno em 60 ml de DMF acrescentam-se, sob argônio, 0,43 g (3,8 mmols) de diazabicyclo(2,2,2)octano, 6,14 g (19 mmols) de brometo de tetra-n-butilamônio, 427 mg de acetato de paládio(II), 5,263 g (38 mmols) de potassa e 12,8 g (152,3 mmols) de 3,3-dimetilbut-1-eno. A mistura é agitada no autoclave com 500 kPa (5 bar) de pressão de nitrogênio por 20 horas a 130°C. Em seguida, aspira-se sobre celite, evapora-se o filtrado a vácuo, retoma-se em éster etílico de ácido acético e lava-se com água. A fase orgânica é separada e evaporada a vácuo. Obtêm-se 5,5 g (44% da teoria) de 1-[3,3-dimetilbut-1-en-1-il]-2-nitrobenzeno na forma de um óleo com uma pureza (GCMS) de 63 %.

- RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 1,14 (s, 9H), 6,23 (d, 1H), 6,78 (d, 1H), 7,34 (t, 1H), 7,52 (t, 1H), 7,57 (d, 1H), 7,88 (d, 1H).

REIVINDICAÇÕES

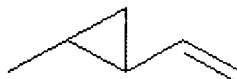
1. Derivados de nitrobenzeno da fórmula (IV)



em que

5 R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila e

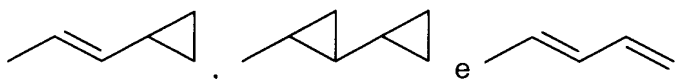
R^3 representa $-CH=CH$ -i-prop, $-CH_2CH_2$ -t-But, $-CH_2CH_2$ -i-prop e



ou

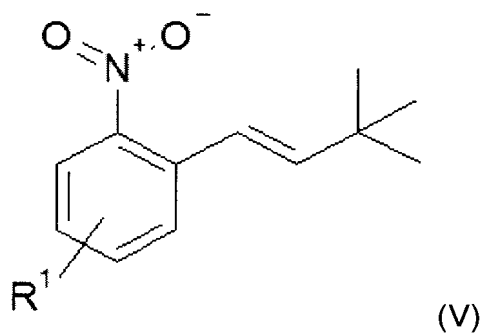
R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila; e

10 R^3 representa $-CH=CH$ -t-But



copiar outras fórmulas sem nº, página 12.

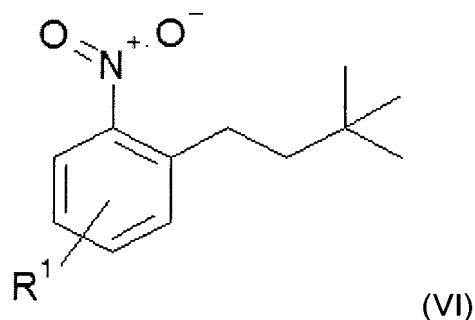
2. Derivados de nitrobenzeno de acordo com a reivindicação 1, da fórmula (V)



15 na qual

R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila.

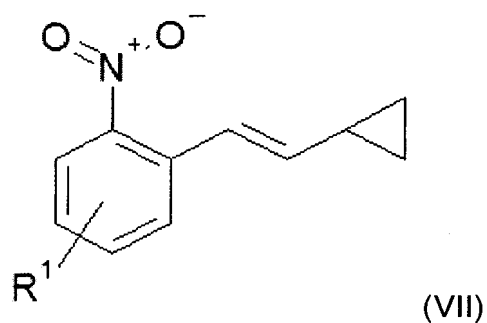
3. Derivados de nitrobenzeno de acordo com a reivindicação 1, da fórmula (VI)



na qual

5 R¹ representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF₃)₂, em que R' é selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila.

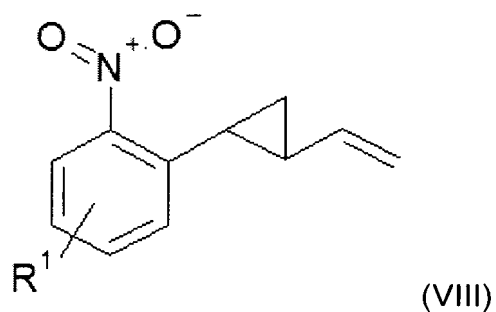
4. Derivados de nitrobenzeno de acordo com a reivindicação 1, da fórmula (VII)



na qual

10 R¹ representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF₃)₂, em que R' é selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila.

5. Derivados de nitrobenzeno de acordo com a reivindicação 1, da fórmula (VIII)

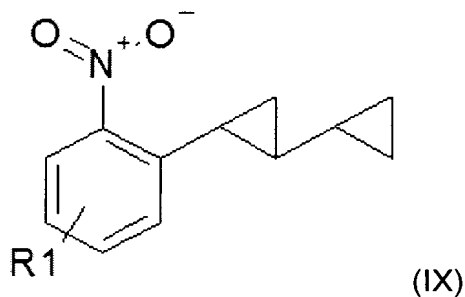


na qual

R¹ representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF₃)₂, em que R' é

selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila.

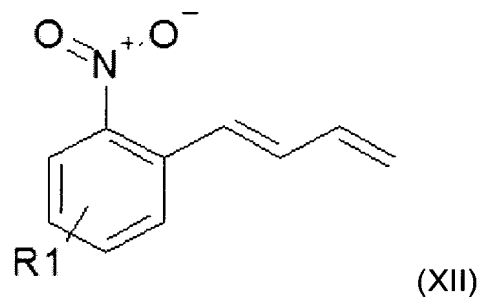
6. Derivados de nitrobenzeno de acordo com a reivindicação 1, da fórmula (IX)



na qual

5 R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila.

7. Derivados de nitrobenzeno de acordo com a reivindicação 1, da fórmula (XII)

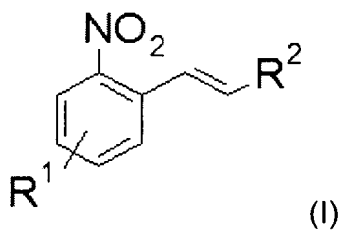


na qual

10 R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila.

8. Processo para preparar derivados de nitrobenzeno da fórmula

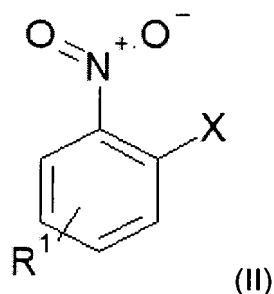
(I)



na qual

15 R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, com $R' = H, F$ ou um grupo O-C₁₋₄-alquila e

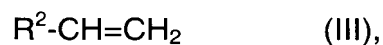
R^2 representa i-propila, ciclopropila, etilenila ou t-butila, caracterizado pelo fato de se copular 2-halogenonitrobenzenos da fórmula (II)



na qual

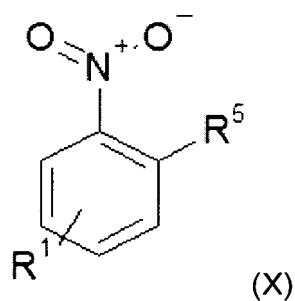
R^1 tem o significado descrito acima e

5 X é um átomo de halogênio,
com alquenos da fórmula (III)



na qual R^2 tem o significado descrito acima,
na presença de um catalisador de metal nobre.

10 9. Processo para a preparação dos compostos das fórmulas (X)
ou (XI)

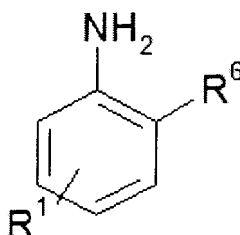


na qual

R^5 representa $-CH_2CH_2-t-Bu$, $-CH_2CH_2-i-prop$, $-CH_2-CH_2$ -ciclopro-

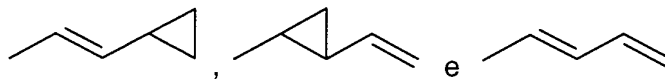
pila

15 ou



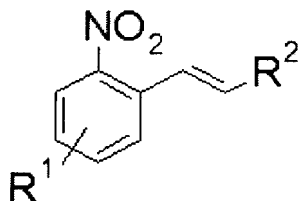
na qual

R^6 representa $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-t-Bu}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-i-prop}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-ciclo-propila}$, $-\text{CH=CH-t-But}$, $-\text{CH=CH-i-prop}$,



através da hidrogenação de compostos de acordo com a fórmula

(I)



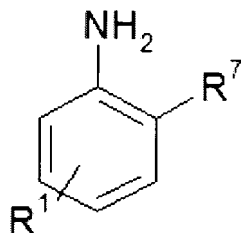
(I)

5 na qual

R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-\text{CR}'(\text{CF}_3)_2$, em que R' é selecionado de $= \text{H}$, F ou um grupo $\text{O-C}_{1-4}\text{-alquila}$ e

R^2 representa i-propila, ciclopropila, etilenila ou t-butila.

10 10. Processo para as preparações dos compostos de acordo com a fórmula (XII)

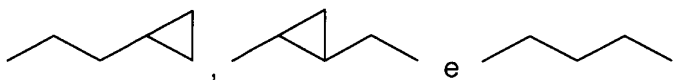


(XII)

na qual

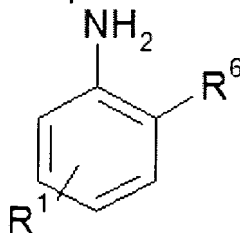
R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-\text{CR}'(\text{CF}_3)_2$, com $R' = \text{H}$, F ou $\text{O-C}_{1-4}\text{-alquila}$ e

R^7 representa $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-t-Bu}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-i-prop}$



15

através da hidrogenação de compostos da fórmula (XI)



(XI)

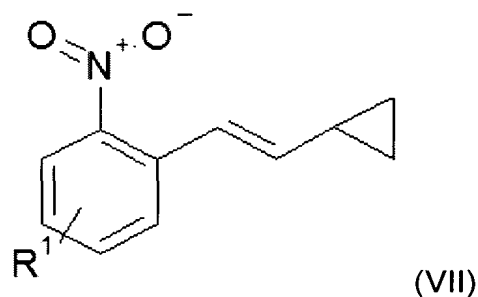
na qual

R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de = H, F ou um grupo O- C_{1-4} -alquila e

R^6 representa $-\text{CH}=\text{CH}-t\text{-Bu}$, $-\text{CH}=\text{CH}-i\text{-prop}$

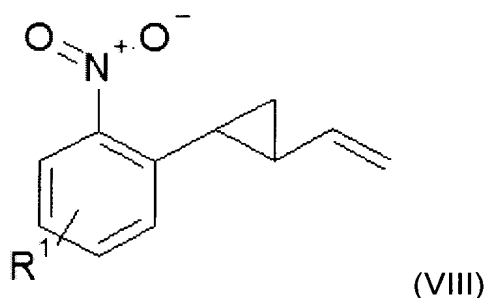
5 copiar outras fórmulas sem nº página 16.

11. Processo para as preparações dos compostos de acordo com as fórmulas (VII) até (IX)



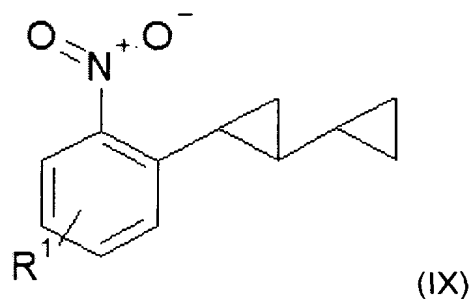
na qual

R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de = H, F ou um grupo O- C_{1-4} -alquila;



na qual

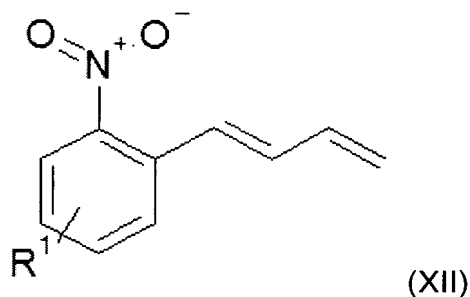
R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é selecionado de = H, F ou um grupo O- C_{1-4} -alquila;



na qual

15 R^1 representa hidrogênio, halogênio, $-CR'(CF_3)_2$, em que R' é

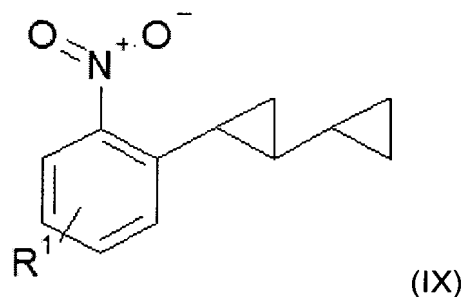
selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila,
através de ciclopropanação dos compostos de acordo com a
fórmula (XII)



na qual

5 R¹ representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF₃)₂, em que R' é
selecionado de = H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila.

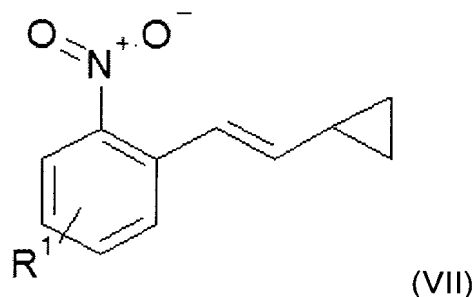
12. Processo para a preparação dos derivados de nitrobenzeno
de acordo com a fórmula (IX)



na qual

10 R¹ representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF₃)₂, em que R' é
selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila,

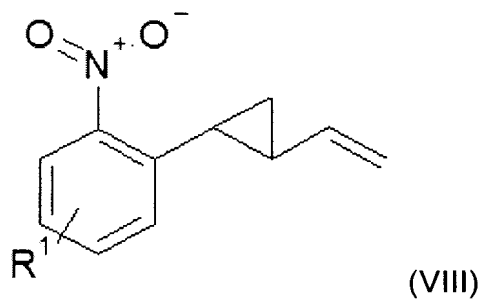
através de ciclopropanação de pelo menos um dos derivados de
nitrobenzeno de acordo com as fórmulas (VII) e (VIII).



na qual

15 R¹ representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF₃)₂, em que R' é

selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila,



na qual

R¹ representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF₃)₂, em que R' é selecionado de H, F ou um grupo O-C₁₋₄-alquila.

- 5 13. Processo de acordo com uma das reivindicações 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que a ciclopropanação é efetuada através da reação de Simmons-Smith com dihalogenometano, zinco e/ou cobre.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PREPARAR ALQUILNITRO-BENZENOS E ALQUILANILINAS NÃO-RAMIFICADOS NA POSIÇÃO 1' A PARTIR DE NITROTOLUENOS".**

- 5 A presente invenção refere-se a um processo para preparar derivados de nitrobenzeno e derivados de anilina, que são importantes como produtos intermediários para alquilanilidas de ação fungicida.