



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

(21) **PI 0714412-1 A2**

(22) Data de Depósito: 12/07/2007  
(43) Data da Publicação: 26/03/2013  
(RPI 2203)



(51) *Int.Cl.:*  
C07C 205/06  
C07C 205/13  
C07C 201/12

**(54) Título:** PROCESSO PARA PREPARAR DERIVADOS DE ALQUENILNITROBENZENO NÃO-RAMIFICADOS NA POSIÇÃO 1

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAR DERIVADOS DE ALOUENILNITROBENZENO NÃO-RAMIFICADOS NA POSIÇÃO 1. A presente invenção refere-se a um processo para preparar alqueniinitrobenzenos e alquilanilinas, que são importantes como produtos intermediários para alquilanilinas de ação fungicida.

**(30) Prioridade Unionista:** 14/07/2006 DE 10 2006 033 092.7

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

**(72) Inventor(es):** Alexander Straub, Jörg Nico Greul, Norbert Lui

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

**(86) Pedido Internacional:** PCT EP2007006178 de 12/07/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/006576de 17/01/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PREPARAR DERIVADOS DE ALQUENILNITROBENZENO NÃO-RAMIFICADOS NA POSIÇÃO 1**".

5 A presente invenção refere-se a um processo para preparar derivados de alquilenitrobenzeno, 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 bromalquilbenzenos com benzofenonimina ou amoníaco, eventualmente seguida da dissociação do grupo protetor com hidroxilamina (WO-A-03074491 e WO-A-06061226).

15 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, tal como descrito na EP-A-824099 e WO-A-03074491 ou através da reação de derivados de nitrobenzeno com reagente de Grignard, descrita em J. Org. Chem. 1980, 45, 522.

20 Contudo, os grupos nitro na presença de reações de Grignard, podem resultar em vários subprodutos redox.

A JP-A-62-202091 descreve a reação de isobutiraldeído com 2-nitrotolueno, em que se obtêm meramente 2,2 % de 2-(2-nitrofenil)-1-isopropiletanol.

25 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-nitrobenzoila. Com base nos altos custos e na toxicidade dos reagentes ali empregados, por exemplo,  $\text{Me}_3\text{SnF}$ , polimetil-hidroxissiloxano e  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , o método não pode ser economicamente praticado em um processo industrial.

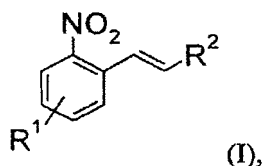
30 Portanto, os processos descritos no estado da técnica ou são muito pouco seletivos, complexos demais e/ou onerosos demais.

O objetivo da invenção baseia-se em pôr um processo à disposi-

ção para preparar alquilnitrobenzenos, o qual não apresenta as desvantagens associadas com o estado da técnica.

Surpreendentemente, verificou-se agora, que a reação de 2-nitrotolueno com aldeídos, tal como pivalaldeído ou ciclopropilaldeído é efetuada com bons rendimentos.

Portanto, o objetivo da presente invenção é um processo para preparar alquilnitrobenzenos da fórmula (I)

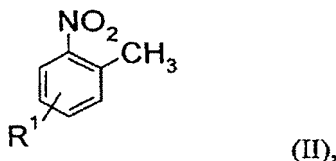


na qual

$R^1$  representa hidrogênio, halogênio,  $-CR'(CF_3)_2$ , em que  $R'$  é selecionado de H, F ou um grupo O-C<sub>1-4</sub>-alquila e de modo particularmente preferido, é hidrogênio,

$R^2$  representa ciclopropila ou t-butila, compreendendo os estágios

(i) reação de 2-nitrotoluenos da fórmula (II),

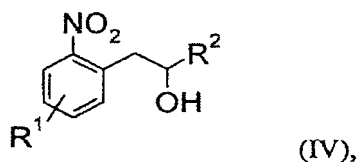


em que  $R^1$  tem o significado acima, com aldeídos da fórmula (III)



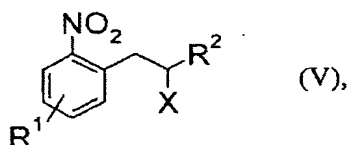
na qual  $R^2$  tem o significado acima, para formar hidroxialquilnitrobenzenos da fórmula (IV);

(ii) reação dos hidroxialquilnitrobenzenos da fórmula (IV) obtidos do estágio (i)



na qual  $R^1$  e  $R^2$  têm os significados acima, para formar halogenoalquilnitro-

benzenos da fórmula (V)



na qual R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> têm os significados acima e

X é um átomo de halogênio ou um grupo de partida, tal como tosilato (OTos), mesilato (OMes) ou OSOCl

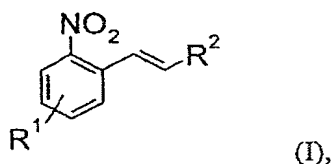
5 e

(iii) subsequente eliminação dos alquilnitrobenzenos da fórmula (V) para alquenilnitrobenzenos da fórmula (I)

ou

10 (iv) eliminação direta dos hidroxialquilnitrobenzenos da fórmula (IV) para alquenilnitrobenzenos da fórmula (I).

Outros objetivos da presente invenção são os produtos intermediários da fórmula (I)



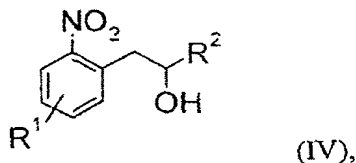
na qual

15 R<sup>1</sup> representa halogênio ou -CR'(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e R' é selecionado de H, F ou -O-C<sub>1-4</sub>-alquila e de modo particularmente preferido, é hidrogênio e

R<sup>2</sup> representa t-butila ou ciclopropila e

o substituinte R<sup>1</sup> se encontra preferivelmente em posição meta ou para, de modo particularmente preferido, na posição 4 (para em relação ao grupo NO<sub>2</sub>) do composto aromático;

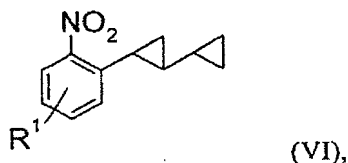
20 da fórmula (IV)



na qual

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

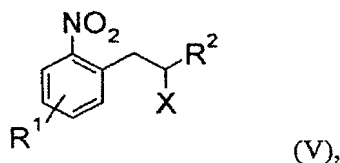
- 5  $R^2$  representa ciclopropila t-butila e o substituinte  $R^1$  se encontra preferivelmente em posição meta ou para, de modo particularmente preferido, na posição 4 (para em relação ao grupo  $NO_2$ ) do composto aromático; da fórmula (VI)



10 na qual

$R^1$  representa halogênio,  $-CR'(CF_3)_2$  e  $R'$  é selecionado de H, F ou  $-O-C_{1-4}$ -alquila e o substituinte  $R^1$  se encontra preferivelmente em posição meta ou para, de modo particularmente preferido, na posição 4 (para) do composto aromático;

15 e da fórmula (V)



na qual

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

20  $R^2$  representa ciclopropila t-butila,

X representa um átomo de halogênio, preferivelmente Cl ou Br ou representa um grupo de partida, tal como tosilato (OTos), mesilato (OMes) ou OSOCl e

o substituinte  $R^1$  se encontra preferivelmente em posição meta ou para, de

modo particularmente preferido, na posição 4 (para) do composto aromático.

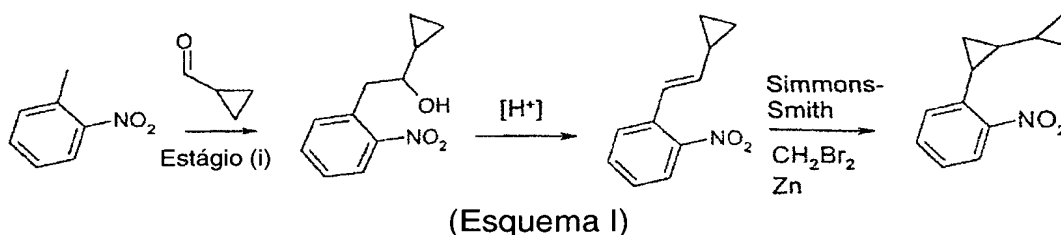
No contexto com a presente invenção, o termo halogênios (X) abrange elementos, que são selecionados do grupo consistindo em cloro, bromo e iodo, sendo preferidos o cloro e bromo e o cloro é usado de modo particularmente preferido.

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

A definição C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila abrange a maior faixa aqui definida para 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.

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



### Estágio (i)

A reação de acordo com a invenção, dos 2-nitrotoluenos com os aldeídos de acordo com o estágio (i) é preferivelmente efetuada na presença de uma base.

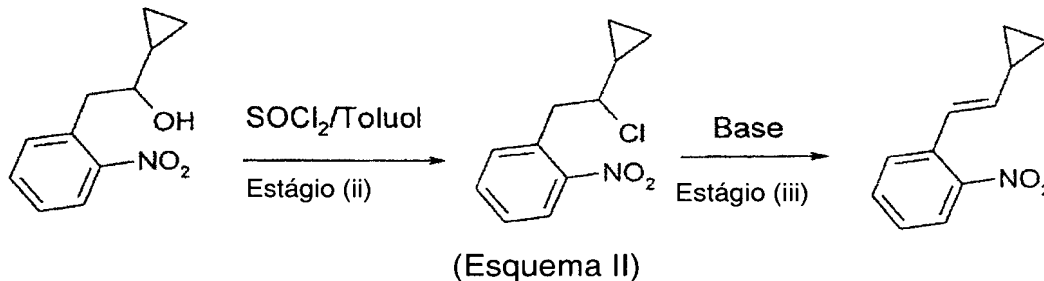
Para isso, por exemplo, tomam-se em consideração bases, que são selecionadas do grupo consistindo em hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, carbonatos e hidretos, em que os hidróxidos de metais al-

calinos são preferivelmente usados e o NaOH ou KOH são usados de modo particularmente preferido.

Solventes adequados são todos os solventes inertes nas condições de reação predominantes, sendo preferivelmente utilizados a dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, N-metilpirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilenopropiluréia (DMPU).

### Estágios (ii) e (iii)

Em uma forma de concretização alternativa da presente invenção, que deve ser esclarecida de modo geral pelo seguinte esquema II, o álcool (IV) é inicialmente convertido para um halogeneto (V), tal como, por exemplo, para um cloreto, que em seguida, é eliminado para formar o alque-



A halogenação do álcool (IV) para halogeneto (V) de acordo com o estágio (ii) é preferivelmente efetuada com um formador de halogeneto, que é selecionado do grupo dos cloretos de ácido, tais como cloreto de tionila (SOCl<sub>2</sub>), POCl<sub>3</sub>, COCl<sub>2</sub> e (COCl)<sub>2</sub>.

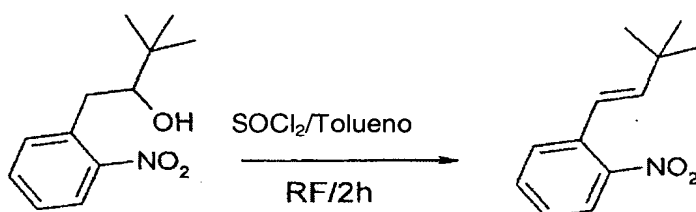
Em uma forma de concretização preferida da invenção, a eliminação dos halogenoalquilnitrobenzenos da fórmula (V) de acordo com o estágio (iii) é efetuada catalisada com base ou termicamente.

Para o estágio de eliminação catalisado com base de acordo com a invenção, são usadas bases, que são selecionadas, por exemplo, do grupo consistindo em aminas, tais como dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, dicitlohexilamina, piperidina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-enos (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO); alcoolatos, tais como metanolato de sódio, t-butilato de potássio; hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, tais como KOH, NaOH, LiOH, Ca(OH)<sub>2</sub>; ou carbonatos, tais como carbonato

de sódio, potassa.

A eliminação catalisada com base é efetuada, de acordo com a invenção, a pressão normal e temperaturas na faixa de -10 até 190°C, preferivelmente a 0 até 140°C, de modo particularmente preferido, a 10 a 100°C.

- 5 A eliminação em uma outra forma de concretização de acordo com a invenção, também pode ser efetuada de maneira termicamente espontânea durante a reação com o formador de halogeneto, tal como é mostrado no seguinte esquema III:



#### Estágio (iv)

- 10 Em uma forma de concretização alternativa da invenção, a eliminação direta dos hidroxialquilnitrobenzenos da fórmula (IV) de acordo com o estágio (iv) é efetuada catalisada com ácido ou termicamente.

- 15 Para o estágio de eliminação catalisado com ácido de acordo com a invenção, são usados ácidos, que são selecionados do grupo consistindo em ácidos minerais, tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, trocadores de íons ácidos, ácidos orgânicos, tais como ácido metanossulfônico, ácido benzenossulfônico, ácido p-toluenossulfônico (PTSA), ácido trifluoracético e ácido acético, sendo que o ácido p-toluenossulfônico e o ácido sulfúrico são usados de modo particularmente preferido.

- 20 A eliminação catalisada com ácido é efetuada, de acordo com a invenção, a pressão normal e temperaturas na faixa de 0 a 200°C, preferivelmente de 20 a 150°C.

- 25 Tanto a reação de eliminação catalisada com ácido, quanto também a térmica, são preferivelmente efetuadas com destilação simultânea a água libertada na reação.

Alternativamente, a reação pode ser efetuada na presença de um agente ligador de água, tal como, por exemplo, de um anidrido de ácido,

tal como acetanidrido.

Solventes adequados para a dissociação da água são selecionados, por exemplo, do grupo consistindo em compostos aromáticos, tais como tolueno, xileno, benzeno, clorobenzeno, diclorobenzeno; alifáticos, tais como hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano e éter de petróleo.

A eliminação térmica é efetuada, de acordo com a invenção, a pressão normal e temperaturas na faixa de 40 a 200°C, preferivelmente de 50 a 150°C.

Os 2-alquenil-nitrobenzenos de acordo com a fórmula (I) obtidos dessa maneira, são valiosos produtos intermediários para a preparação de substâncias ativas agrícolas e podem ser convertidos através de reação para 2-alquilanilinas.

Alternativamente, eles também podem ser convertidos através de ciclopropanação para os ciclopropilnitrobenzenos correspondentes.

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. React. 1973, 20, páginas 1-131.

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

Em uma outra forma de concretização alternativa de acordo com a invenção, que deve ser elucidada pelo seguinte esquema (IV), o grupo nítro dos 2-hidroxiálquilnitrobenzenos é inicialmente reduzido para a amina.

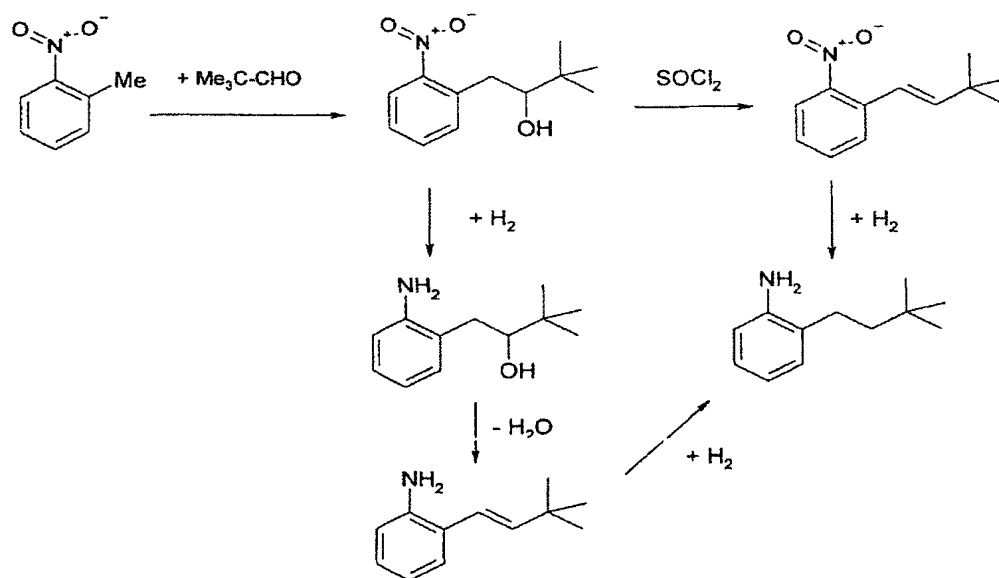
As 2-hidroxiálquilanilinas obtidas dessa maneira podem ser eliminadas e hidrogenadas de maneira comparável.

As condições de reação da hidrogenação são conhecidas pelo técnico e descritas no estado da técnica, por exemplo, em Becker, H.G.D e 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<sub>2</sub> 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 modo particularmente preferido, de 15 a 50°C.

Alternativamente, a hidrogenação pode ser efetuada com reagentes de hidrogenação, que são selecionados de Zn, Fe, SnCl<sub>2</sub>, Sn e ditio-nita.

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



(Esquema IV)

Os seguintes exemplos devem esclarecer a presente invenção detalhadamente, sem, no entanto, limitá-la aos mesmos.

#### 15 Exemplos de concretização

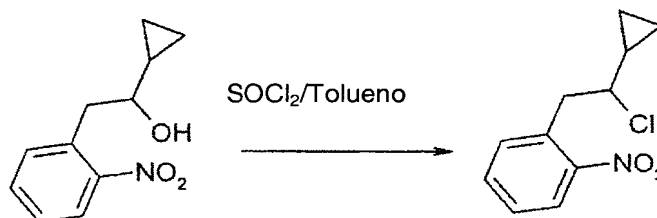
##### **1-ciclopropil-2-(2-nitrofenil)etanol**

A 4,9 g (35,7 mmols) de 2-nitrotolueno em 30 ml de DMF acrescentam-se dentro de uma hora, 0,168 g (2,55 mmols; pureza de 85 %) de KOH e simultaneamente, 5 g (71,34 mmols) de ciclopropilcarboxaldeído. Agita-se por 0,5 hora à temperatura ambiente (TA), depois do que acrescentam-se 0,5 equivalente de ciclopropilcarboxaldeído e agita-se por mais uma hora

à temperatura ambiente. Em seguida, uma grande parte da DMF é destilada no vácuo, o resíduo é adicionado à água e extraído com éster etílico de ácido acético. Após a evaporação do solvente e cromatografia por meio de sílica-gel (eluição com misturas de tolueno/éster acético) são obtidos 4,2 g (rendimento de 55 % da teoria, pureza (GCMS 95,9 %) de 1-ciclopropil-2-(2-nitrofenil)etanol na forma de um óleo.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,25-0,33 (2 m, 2H), 0,51-0,55 (2 m, 2H), 0,94-0,99 (m, 1H), 1,85 (broad s, 1H), 3,08-3,21 (2 m, 2H), 3,36 (dd, 1H), 7,36 (t, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,35 (t, 1H), 7,9 (d, 1H).

10 **1-(2-cloro-2-ciclopropiletil)-2-nitrobenzeno**

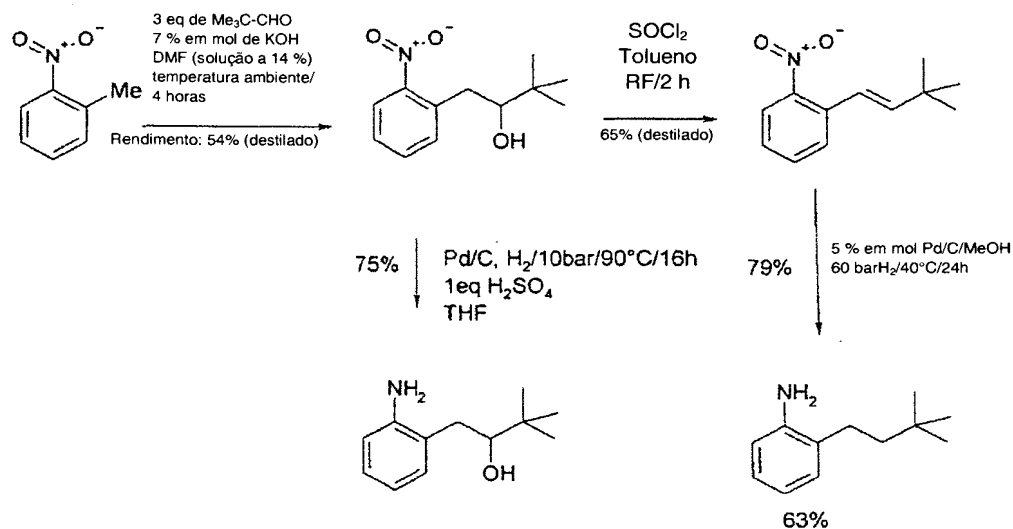


A 4 g (18,5 mmols; pureza de 96 %) de 1-ciclopropil-2-(2-nitrofenil)etanol em 50 ml de tolueno, acrescentam-se à temperatura ambiente, 2,3 g (19,5 mmols) de cloreto de tionila e em seguida, agita-se por 0,5 hora a 80°C. Depois, acrescentam-se novamente 460 mg de cloreto de tionila e agita-se por mais 45 minutos à temperatura ambiente.

Após a evaporação no vácuo, dissolução em éster etílico de ácido acético e lavagem com solução de bicarbonato de sódio, obtêm-se 3,5 g (80 % da teoria) de 1-(2-cloro-2-ciclopropiletil)-2-nitrobenzeno.

RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO): 0,32-0,38 (2 m, 2H), 0,87-0,92 (m, 2H), 0,58-0,63 (2 m, 2H), 1,23-1,26 (m, 1H), 3,38 (dd, 1H), 3,58 (dd, 1H), 3,6-3,7 (m, 1H), 7,54 (t, 1H), 7,55 (d, 1H), 7,65 (t, 1H), 7,98 (d, 1H).

**Reação de 2-nitrotolueno com pivalaldeído**



### 3,3-dimetil-1-(2-nitrofenil)butan-2-ol

A 153,9 g (1,12 mol) de 2-nitrotolueno em 900 ml de DMF acrescentam-se dentro de uma hora 4,5 g (80,2 mmols) de KOH e simultaneamente, 193,3 g (2,24 mmols) de pivalaldeído. Em seguida, acrescenta-se inicialmente mais 0,5 equivalente de pivalaldeído e agita-se por uma hora à temperatura ambiente, depois do que acrescenta-se novamente 0,5 equivalente de pivalaldeído e agita-se por mais 2 horas à temperatura ambiente. A mistura é acidificada com 40 ml de ácido clorídrico aquoso a 10 % até a inversão de cor (pH 4,5) e uma grande parte da DMF é destilada a vácuo. Após a destilação do resíduo a 130°C/0,09 KPa (130°C/0,9 mbar), obtêm-se 136,8 g (rendimento de 54 % da teoria, pureza (GCMS 98 %) de 3,3-dimetil-1-(2-nitrofenil)butan-2-ol.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,01 (s, 9H), 1,8 (broad s, 1H), 2,81 (dd, 1H), 3,22 (d, 1H), 3,48 (d, 1H), 7,37 (t, 1H), 7,47 (d, 1H), 7,53 (t, 1H), 7,89 (d, 1H).

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

A 40 g (179 mmols) de 3,3-dimetil-1-(2-nitrofenil)butan-2-ol em 400 ml de tolueno acrescentam-se à temperatura ambiente 23,44 g (197 mmols) de cloreto de tionila e ferve-se por 2 horas sob refluxo. Depois de lavar com 100 ml de solução de bicarbonato de sódio saturada e destilação da fase orgânica a 116°C/1,2 KPa (116°C/12 mbar), obtêm-se 20 g (48 % da teoria) de 1-[(1E)-3,3-dimetilbut-1-en-1-il]-2-nitrobenzeno.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 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).

#### **1-(2-aminofenil)-3,3-dimetilbutan-2-ol**

3 g (13,4 mmol) de 3,3-dimetil-1-(2-nitrofenil)butan-2-ol em 50 ml  
5 de THF são agitados com 2,06 g de ácido sulfúrico a 65 % e 0,214 g de paládio/carvão (a 10 %), por 16 horas a 90°C com 10000 KPa (10 bar) de pressão de hidrogênio. Em seguida, a solução é aspirada através de celite e o filtrado é centrifugado. Após dissolver em éster etílico de ácido acético, lavar com solução de bicarbonato de sódio saturada, separar e evaporar a fase  
10 orgânica a vácuo, obtêm-se 2,2 g (75 % da teoria) de um sólido. Pureza (GC/MS): 88 %.

MS (m/e): 193, 160, 136, 107 (100 %).

#### **2-(3,3-dimetilbutil)anilina**

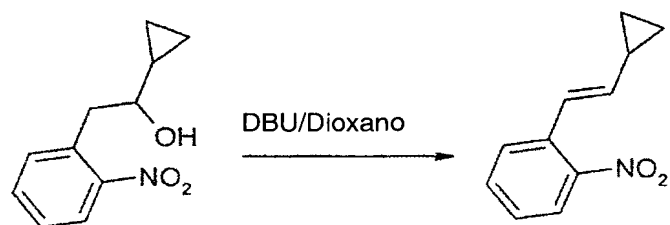
1 g (4,87 mmols) de 1-[3,3-dimetilbut-1-en-1-il]-2-nitrobenzeno  
15 em 20 ml de metanol são agitados com 0,26 g de paládio/carvão (a 10 %) por 24 horas a 40°C com 6000 KPa (60 bar) de pressão de hidrogênio. Em seguida, a solução é aspirada através de celite e o filtrado é centrifugado. Obtêm-se 0,8 g (58 % da teoria) de um óleo. Pureza (GC/MS): 63 %.

20 RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,99 (s, 9H), 1,5 (m, 2H), 2,45 (m, 2H), 3,6 (amplo s, 2H), 6,67 (d, 1H), 6,68 (t, 1H), 7,01-7,05 (m, 2H).

#### **1-[2-ciclopropilvinil]-2-nitrobenzeno**

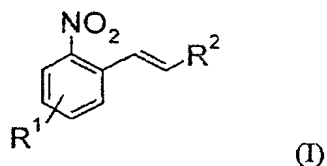
A 1 g (4,25 mmols, pureza de 96 %) de 1-(2-cloro-2-ciclopropiletil)-2-nitrobenzeno em 20 ml de dioxano acrescenta-se 0,65 g (4,25 mmols) de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undec-7-eno e agita-se por 12 horas  
25 à temperatura ambiente. Em seguida, o solvente é evaporado a vácuo e o resíduo é adicionado ao acetato de etila e água. Após separar as fases orgânicas e evaporar o solvente, obtêm-se 0,7 g (79 % da teoria) de 1-[2-ciclopropilvinil]-2-nitrobenzeno.

30 RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,55-0,59 (m, 2H), 0,87-0,92 (m, 2H), 1,61-1,69 (m, 2H), 5,75 (dd, 1H), 6,94 (d, 1H), 7,3 (m, 1H), 7,47-7,57 (m, 2H), 7,86 (d, 1H).



## REIVINDICAÇÕES

1. Alquenilnitrobenzenos da fórmula (I)

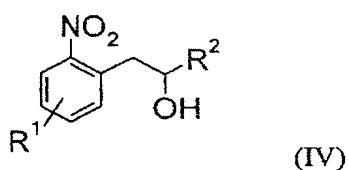


na qual

R<sup>1</sup> representa halogênio, -CR'(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e R' é selecionado de =H, F  
5 ou O-C<sub>1-4</sub>-alquila e

R<sup>2</sup> representa t-butila ou ciclopropila.

2. Alquenilnitrobenzenos da fórmula (IV)

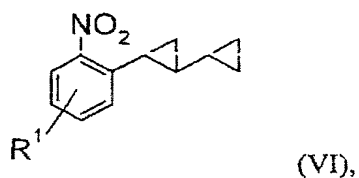


na qual

R<sup>1</sup> representa hidrogênio, halogênio, -CR'(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e R' é selecio-  
10 nado de H, F ou O-C<sub>1-4</sub>-alquila e

R<sup>2</sup> representa ciclopropila ou t-butila.

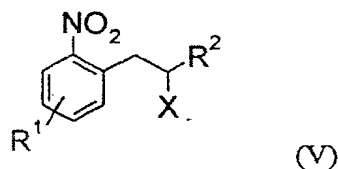
3. Alquenilnitrobenzenos da fórmula (VI)



na qual

R<sup>1</sup> representa halogênio, -CR'(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e R' é selecionado de H, F  
15 ou O-C<sub>1-4</sub>-alquila.

4. Alquenilnitrobenzenos da fórmula (V)



na qual

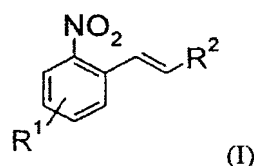
$R^1$  representa hidrogênio, halogênio,  $-CR'(CF_3)_2$  e  $R'$  é selecionado de H, F ou O-C<sub>1-4</sub>-alquila,

X representa um átomo de halogênio ou um grupo de partida e

5

$R^2$  representa ciclopropila ou t-butila.

5. Processo para preparar alquenilnitrobenzenos da fórmula (I)



na qual

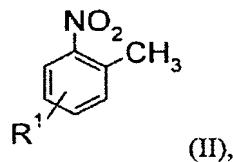
$R^1$  representa hidrogênio, halogênio,  $-CR'(CF_3)_2$  e  $R'$  é selecionado de H, F ou O-C<sub>1-4</sub>-alquila e

10

$R^2$  representa ciclopropila ou t-butila,

abrangendo os estágios

(i) reação de 2-nitrotoluenos da fórmula (II)



na qual

$R^1$  tem o significado acima, com aldeídos da fórmula (III)

15



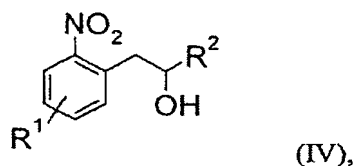
na qual

$R^2$  tem o significado acima,

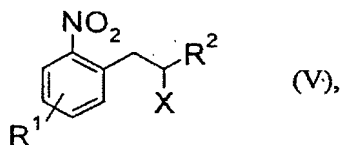
na presença de uma base para formar hidroxialquilnitrobenzenos da fórmula (IV);

20

(ii) reação dos hidroxialquilnitrobenzenos da fórmula (IV) obtidos do estágio (i)



na qual R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> têm os significados acima, para formar halogenoalquilnitrobenzenos da fórmula (V)



na qual R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> têm os significados acima e X é um átomo de halogênio ou um grupo de partida

5 e

(iii) subsequente eliminação dos halogenoalquilnitrobenzenos da fórmula (V) para formar alquenilnitrobenzenos da fórmula (I)

ou

10 (iv) eliminação direta dos hidroxialquilnitrobenzenos da fórmula (IV) para formar alquenilnitrobenzenos da fórmula (I).

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a eliminação dos halogenoalquilnitrobenzenos da fórmula (V) de acordo com o estágio (iii) é efetuada catalisada com base ou termicamente.

15 7. Processo de acordo com uma das reivindicações 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que a eliminação direta dos hidroxialquilnitrobenzenos da fórmula (IV) da fórmula (IV) de acordo com o estágio (iv) é efetuada catalisada com ácido ou termicamente.

20 8. Processo de acordo com uma das reivindicações 4 a 7, caracterizado pelo fato de que antes da eliminação, de acordo com os estágios (iii) ou (iv), o grupo nitro dos hidroxialquilnitrobenzenos é inicialmente reduzido para a amina.

## RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA PREPARAR DERIVADOS DE ALQUENILNITROBENZENO NÃO-RAMIFICADOS NA POSIÇÃO 1**".

5 A presente invenção refere-se a um processo para preparar al-  
quenilnitrobenzenos e alquilanilinas, que são importantes como produtos  
intermediários para alquilanilinas de ação fungicida.