

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 660**

51 Int. Cl.:

C07C 205/09 (2006.01)
C07C 205/19 (2006.01)
C07C 205/26 (2006.01)
C07C 205/34 (2006.01)
C07C 201/12 (2006.01)
C07C 205/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2007** **E 07786010 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013** **EP 2043995**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de derivados de alquenilnitrobenzeno no ramificados en la posición 1'**

30 Prioridad:

14.07.2006 DE 102006033092

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

02.04.2013

73 Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
ALFRED-NOBEL-STRASSE 50
40789 MONHEIM, DE

72 Inventor/es:

STRAUB, ALEXANDER;
GREUL, JÖRG, NICO y
LUI, NORBERT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 399 660 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 derivados de alquénitnitrobenzono no ramificados en la posición 1'

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de derivados de alquénitnitrobenzono que tienen importancia como productos intermedios para alquilanilidas con actividad fungicida.

5 En el estado de la técnica están descritos ya métodos de preparación para alquilanilinas no ramificadas en la posición 1'. Es de mencionar la acilación de Friedel-Crafts de anilinas con cloruros de ácido y subsiguiente reducción de las cetonas formadas (documento EP-A-824099) o la reacción catalizada con paladio o cobre de bromoalquilbencenos con benzofenonimina, o amoniaco, dado el caso seguida de la disociación del grupo protector con hidroxilamina (documentos WO-A-03074491 y WO-A-06061226).

10 Los alquénitnitrobenzenos pueden transformarse por reducción del grupo nitro en alquilanilinas y se han obtenido hasta ahora p.ej. mediante la nitración de compuestos alquilaromáticos, como se describe en el documento EP-A-824099 y WO-A-03074491 o por reacción de derivados de nitrobenzono con reactivos de Grignard, descrito en J. Org. Chem. 1980, 45, 522.

Los grupos nitro sin embargo pueden dar en presencia de reacciones de Grignard múltiples subproductos redox.

15 El documento JP-A-62-202091 describe la reacción de isobutiraldehído con 2-nitrotolueno, obteniéndose solamente 2,2% de 2-(2-nitrofenil)-1-isopropiletanol.

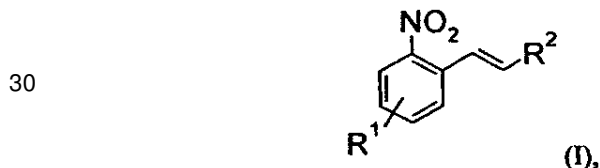
En J. Organomet. Chem. (2006), 691(8), 1462 se describe la síntesis de 1-[3,3-dimetilbut-1-en-1-il]-2-nitrobenzono partiendo de cloruro de 2-nitrobenzoílo. Debido a los elevados costes y a la toxicidad de los reactivos ahí utilizados, p.ej. Me_3SnF , polimetilhidrosiloxano y $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, el método no puede practicarse de forma rentable en un
20 procedimiento industrial.

En consecuencia los procedimientos descritos en el estado de la técnica o son demasiado poco selectivos, demasiado complejos y/o muy costosos.

La invención se basa por consiguiente en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la preparación de alquénitnitrobenzenos que no presente los inconvenientes asociados al estado de la técnica.

25 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que la reacción de nitrotolueno con aldehídos como pivalaldehído o ciclopropilaldehído tiene lugar con buenos rendimientos.

Es por consiguiente objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de alquénitnitrobenzenos de la fórmula (I)



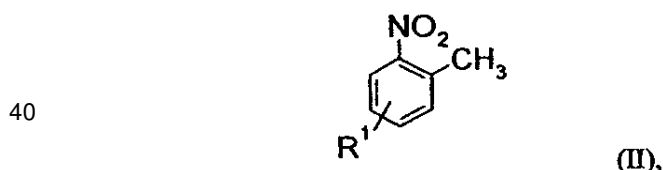
en la que

R^1 representa hidrógeno, halógeno, $-\text{CR}'(\text{CF}_3)_2$, en el que R' se selecciona de H, F u O-alquilo C_{1-4} y con especial preferencia es hidrógeno,

35 R^2 representa ciclopropilo o t-butilo,

que comprende los pasos de

i) hacer reaccionar 2-nitrotoluenos de la fórmula (II),

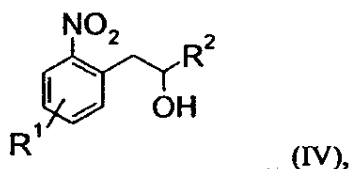


en la que R^1 tiene el significado indicado anteriormente, con aldehídos de la fórmula (III),

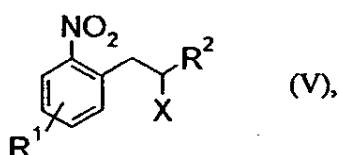


en la que R^2 tiene el significado indicado anteriormente, para obtener hidroxialquilnitrobencenos de la fórmula (IV);

(ii) hacer reaccionar los hidroxialquilnitrobencenos de la fórmula (IV) obtenidos en el paso (i),



en la que R^1 y R^2 tienen los significados indicados anteriormente, para obtener halogenoalquilnitrobencenos de la fórmula (V),



en la que R^1 y R^2 tienen los significados indicados anteriormente,

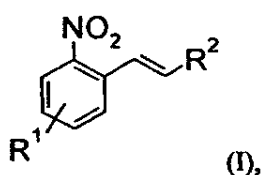
X es un átomo de halógeno o un grupo saliente como tosilato (OTos), mesilato (OMes) u OSOCl,

y

(iii) eliminación subsiguiente de los alquilnitrobencenos de la fórmula (V) para obtener alquenilnitrobencenos de la fórmula (I)

(iv) eliminación directa de los hidroxialquilnitrobencenos de la fórmula (IV) para obtener alquenilnitrobencenos de la fórmula (I).

Son otro objeto de la presente invención los productos intermedios de la fórmula (I)



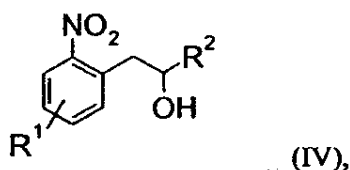
en la que

R^1 representa halógeno o $-CR'(CF_3)_2$ y R' se selecciona de H, F u O-alquilo C_{1-4} y con especial preferencia es hidrógeno, y

R^2 representa t-butilo o ciclopropilo y

el sustituyente R^1 se encuentra preferiblemente en posición meta o para, con especial preferencia en posición 4 (para respecto al grupo NO_2) del anillo aromático;

de la fórmula (IV)



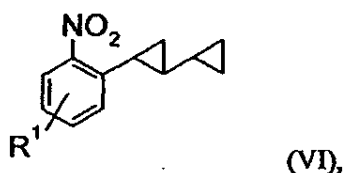
5 en la que

R¹ representa hidrógeno, halógeno, -CR'(CF₃)₂ y R' se selecciona de H, F u O-alquilo C₁₋₄ y con especial preferencia es hidrógeno y

R² representa ciclopropilo o t-butilo y

10 el sustituyente R¹ se encuentra preferiblemente en posición meta o para, con especial preferencia en posición 4 (para respecto al grupo NO₂) del anillo aromático;

de la fórmula (VI)



15 en la que

R¹ representa halógeno, -CR'(CF₃)₂ y R' se selecciona de H, F u O-alquilo C₁₋₄ y el sustituyente R¹ encuentra preferiblemente en posición meta o para, con especial preferencia en posición 4 (para) del anillo aromático;

y de la fórmula (V)



en la que

25 R¹ representa hidrógeno, halógeno, -CR'(CF₃)₂ y R' se selecciona de H, F u O-alquilo C₁₋₄ y con especial preferencia es hidrógeno,

R² representa ciclopropilo o t-butilo,

X representa un átomo de halógeno, preferiblemente Cl o Br, o un grupo saliente como tosilato (OTos), mesilato (OMes) u OSOCl, y

30 el sustituyente R¹ se encuentra preferiblemente en posición meta o para, con especial preferencia en posición 4 (para) del anillo aromático.

En el contexto de la presente invención el término halógeno (X) comprende elementos seleccionados del grupo constituido por cloro, bromo y yodo, utilizándose preferentemente cloro y bromo y con especial preferencia cloro.

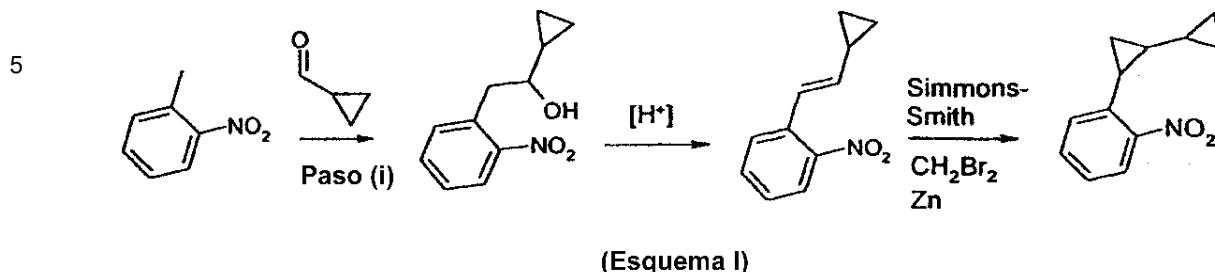
Los restos dado el caso substituidos pueden estar mono o polisubstituidos, pudiendo ser los substituyentes en el caso de las polisustituciones iguales o distintos.

35 La definición de alquilo C₁-C₄ comprende el mayor intervalo aquí definido para un resto alquilo. En particular esta definición comprende los significados de metilo, etilo, n-, iso-propilo, n-, iso-, sec- y t-butilo.

Los compuestos conforme a la invención pueden presentarse dado el caso como mezclas de distintas formas isómeras posibles, en especial de estereoisómeros, como p.ej. isómeros E y Z, treo y eritro, así como isómeros ópticos, pero dado el caso también de tautómeros. Se reivindican tanto los isómeros E como también los Z, como también los treo y eritro, así como los isómeros ópticos, mezclas discrecionales de estos isómeros, así como las

posibles formas tautómeras.

El procedimiento conforme a la invención puede representarse a modo de ejemplo mediante el siguiente Esquema (I)



10 Paso (i)

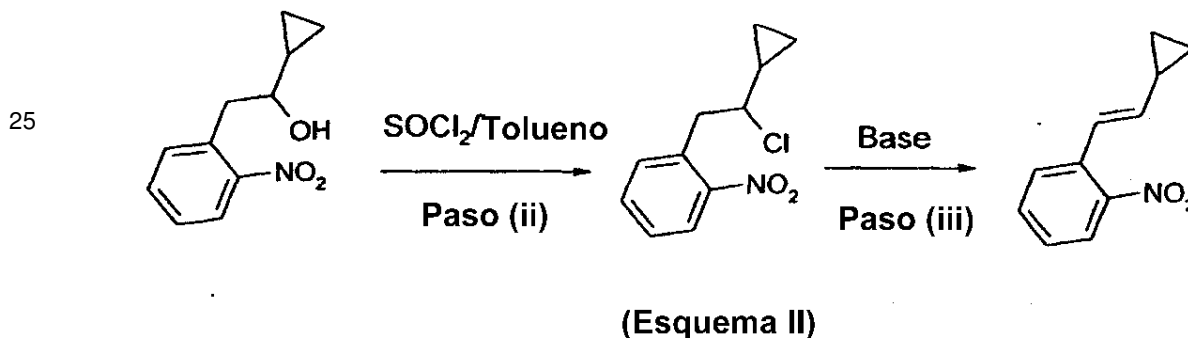
La reacción conforme a la invención de los 2-nitrotoluenos con los aldehídos conforme al paso (i) se realiza preferiblemente en presencia de una base.

Para ello se consideran p.ej. bases que se seleccionan del grupo constituido por hidróxidos, carbonatos e hidruros alcalinos y alcalinotérreos, utilizándose preferentemente hidróxidos alcalinos y con especial preferencia NaOH o KOH.

Son disolventes adecuados todos los disolventes inertes en las condiciones de reacción reinantes, utilizándose preferentemente dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, N-metilpirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilenpropilurea (DMPU).

Pasos (ii) y (iii)

20 En una forma de realización alternativa de la presente invención, que se ilustra en general mediante el siguiente Esquema II, se transforma el alcohol (IV), que es conocido por el J. of Physical Org. Chem. 18, 2005, 9-20, en primer lugar en un halogenuro (V), como p.ej. un cloruro, que entonces se elimina dando el alqueno (I):

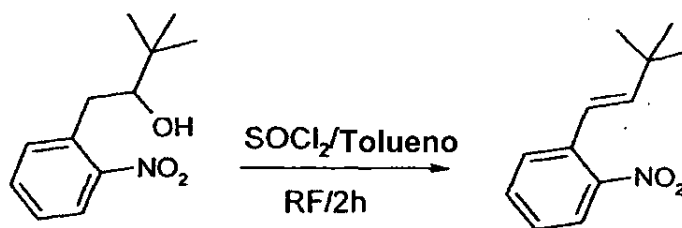


30 La halogenación del alcohol (IV) al halogenuro conforme al paso (ii) se realiza preferentemente con un formador de halógeno que se selecciona del grupo de los cloruros de ácido, como cloruro de tionilo (SOCl_2), POCl_3 , COCl_2 y $(\text{COCl})_2$.

Para el paso de eliminación catalizado por bases conforme a la invención se utilizan bases que, p.ej., se seleccionan del grupo constituido por aminas como dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, dicitlohexilamina, piperidina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-eno (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO); alcoholatos como etanolato sódico, t-butilato potásico, hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos como KOH, NaOH, LiOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; o carbonatos como carbonato sódico, carbonato potásico.

La eliminación catalizada por bases se realiza conforme a la invención a presión normal y temperaturas en el intervalo de -10 a 190°C , preferiblemente de 0 a 140°C , con especial preferencia de 10 a 100°C .

40 La eliminación puede realizarse en otra forma de realización conforme a la invención también térmicamente de manera espontánea durante la reacción con el formador de halógeno, como está representado en el siguiente Esquema III:



(Esquema III)

Paso (iv)

En una forma de realización alternativa de la invención se realiza la eliminación directa de los hidroxialquilnitrobencenos de la fórmula (IV) conforme al paso (iv) catalizada por ácido o térmica.

Para el paso de eliminación catalizada por ácido conforme a la invención se utilizan ácidos que se seleccionan del grupo constituido por ácidos minerales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, intercambiadores de iones ácidos, ácidos orgánicos como ácido metanosulfónico, ácido benenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico (PTSA), ácido trifluoroacético y ácido acético, utilizándose con especial preferencia ácido p-toluenosulfónico y ácido sulfúrico.

La eliminación catalizada por ácido se realiza conforme a la invención a presión normal y temperaturas en el intervalo de 0 a 200°C, preferiblemente de 20 a 150°C.

Tanto la reacción de eliminación catalizada por ácido como también la térmica se realizan preferentemente con una eliminación por destilación simultánea del agua que se libera en la reacción.

Como alternativa, la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente aceptor de agua, como p.ej. un anhídrido de ácido, como acetanhídrido.

Los disolventes adecuados para la disociación de agua se seleccionan p.ej. del grupo constituido por compuestos aromáticos como tolueno, xileno, benceno, clorobenceno, diclorobenceno, compuestos alifáticos como hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano y éter de petróleo.

La eliminación térmica se realiza conforme a la invención a presión normal y temperaturas en el intervalo de 40 a 200°C, preferiblemente de 50 a 150°C.

Los 2-alquenil-nitrobencenos conforme a la fórmula (I) así obtenidos son productos intermedios valiosos para la preparación de principios activos agrarios y pueden transformarse por reducción en 2-alquilanilinas.

Como alternativa, también pueden transformarse por ciclopropanación en los correspondientes ciclopropilnitrobencenos.

Conforme a la invención la ciclopropanación se realiza por reacción de Simmons-Smith con dihalogenometano y cinc y/o cobre o dietilcinc. Las condiciones de reacción de la ciclopropanación son conocidas para el técnico en la materia y ya están descritas en el estado de la técnica, p.ej. en Org. React. 1973, 20, págs. 1-131.

Como alternativa, la ciclopropanación también puede realizarse por adición de carbenos con diazometano.

En otra forma de realización alternativa conforme a la invención, que se ilustra mediante el siguiente Esquema (IV), en primer lugar el grupo nitro de los 2-hidroxialquilnitrobencenos se reduce a amina.

Las 2-hidroxialquilaminas así obtenidas pueden eliminarse de forma comparable e hidrogenarse.

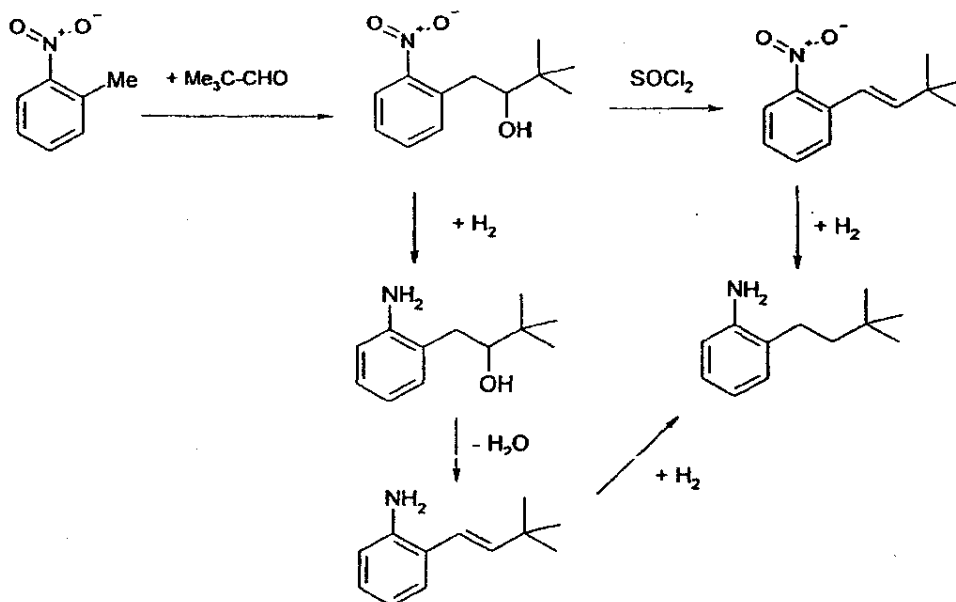
Las condiciones de reacción de la hidrogenación son conocidas para el técnico en la materia y están ya descritas en el estado de la técnica, p.ej. en Becker, H.G.D. y col., Organikum (1976), Interdruck, Leipzig. Con especial preferencia la hidrogenación se realiza en fase líquida y/o gaseosa en presencia de catalizadores de hidrogenación adecuados. Como catalizadores son adecuados en especial Pd/C, PtO₂ y níquel Raney.

La hidrogenación se lleva a cabo habitualmente con presiones de hidrógeno de 0,1 a 10 MPa, preferentemente de 0,2 a 3,0 MPa, con especial preferencia de 0,5 a 1,0 MPa y a temperaturas en el intervalo de 0 a 150°C,

preferentemente de 10 a 100°C y con especial preferencia de 15 a 50°C.

Como alternativa la hidrogenación puede realizarse con reactivos de hidrogenación que se seleccionan de Zn, Fe, SnCl₂, Sn y ditionito.

La hidrogenación puede realizarse en presencia de un ácido. Como fuentes de hidrógeno se consideran formiatos e hidrazina.



(Esquema IV)

Los ejemplos siguientes ilustrarán más detalladamente el objeto de la presente invención, sin que sin embargo la limiten.

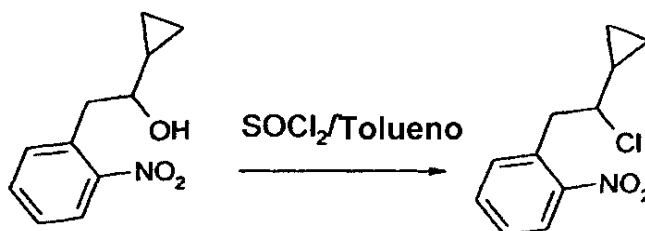
Ejemplos de realización

1-Ciclopropil-2-(2-nitrofenil)etanol

A 4,9 g (35,7 mmol) de 2-nitrotolueno disuelto en 30 ml de DMF se les añadieron en el transcurso de una hora 0,168 g (2,55 mmol; pureza 85%) de KOH y simultáneamente 5 g (71,34 mmol) de ciclopropilcarboxaldehído. Se agitó durante 0,5 h a temperatura ambiente (TA) después de lo cual se añadieron 0,5 equivalentes de ciclopropilcarboxaldehído y se agitó después otra hora a TA. A continuación se eliminó por destilación a vacío una gran parte de la DMF, el residuo se mezcló con agua y se extrajo con acetato de etilo. Tras evaporación del disolvente y cromatografía en gel de sílice (elución con mezcla de tolueno/acetato de etilo) se obtuvieron 4,2 g (rend. 55% d.t., pureza (CGEM 95,9%) de 1-ciclopropil-2-(2-nitrofenil)etanol en forma de un aceite.

RMN de ¹H (CDCl₃): 0,25-0,33 (2 m, 2H), 0,51-0,55 (2 m, 2H), 0,94-0,99 (m, 1H), 1,85 (s ancho, 1H), 3,08-3,21 (2 m, 2H), 3,36 (dd, 1H), 7,36 (t, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,53 (t, 1H), 7,9 (d, 1H).

1-(2-Cloro-2-ciclopropiletil)-2-nitrobenceno

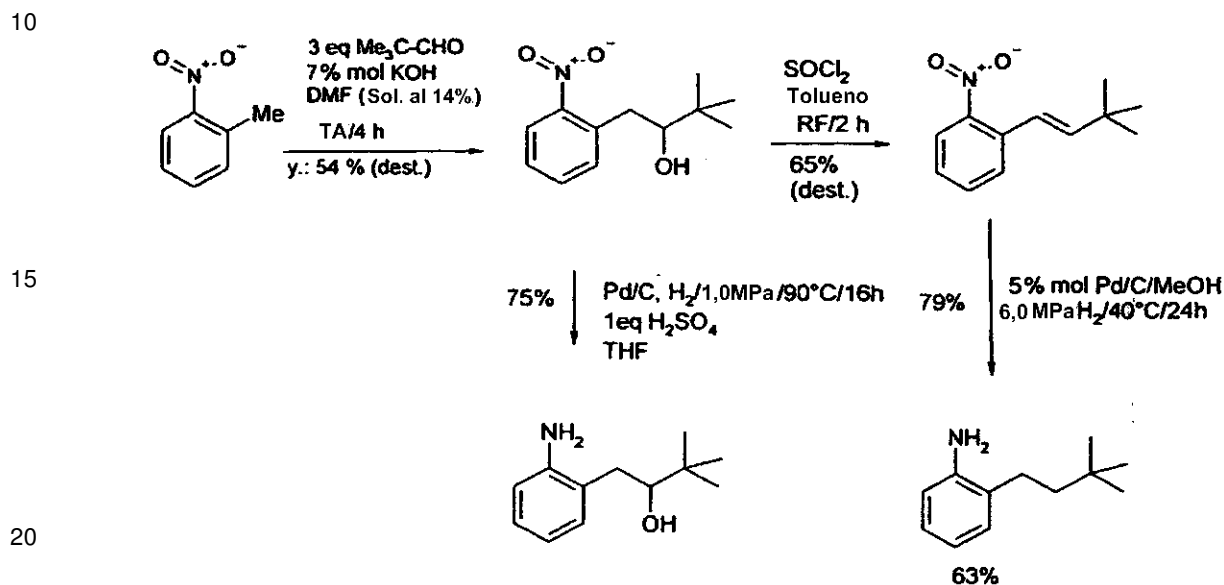


A 4 g (18,5 mmol; pureza 96%) de 1-ciclopropil-2-(2-nitrofenil)etanol en 50 ml de tolueno se les añadieron a temperatura ambiente 2,3 g (19,5 mmol) de cloruro de tionilo y a continuación se agitó seguidamente a 80°C durante 0,5 h. Entonces se añadieron todavía 460 mg de cloruro de tionilo y se agitó después durante otros 45 minutos a temperatura ambiente.

- 5 Tras evaporar a vacío, disolver en acetato de etilo y lavar con solución saturada de bicarbonato sódico se obtuvieron 3,5 g (80% d.t.) de 1-(2-cloro-2-ciclopropiletil)-2-nitrobenceno.

RMN de ^1H (400 MHz, d^6 -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).

Reacción de 2-nitrotolueno con pivalaldehído



3,3-Dimetil-1-(2-nitrofenil)butan-2-ol

- 25 A 153,9 g (1,12 mmol) de 2-nitrotolueno en 900 ml de DMF se les añadieron en el transcurso de una hora 4,5 g (80,2 mmol) de KOH y simultáneamente 193,3 g (2,24 mmol) de pivalaldehído. A continuación se añadieron en primer lugar otros 0,5 equivalentes de pivalaldehído y se agitó después durante una hora a TA, después de lo cual se añadieron todavía 0,5 equivalentes de pivalaldehído y se agitó seguidamente durante otras 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla se acidificó con 40 ml de ácido clorhídrico acuoso al 10% hasta el cambio de color (pH 4,5) y se eliminó por destilación a vacío una gran parte de la DMF. Tras destilación del residuo a 130°C/0,9 hPa se obtuvieron 136,8 g (rend. 54% d.t., pureza CGEM 98%) de 3,3-dimetil-1-(2-nitrofenil)butan-2-ol.

- 30 RMN de ^1H (CDCl_3): 1,01 (s, 9H), 1,8 (s ancho, 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-nitrobenceno

- 35 A 40 g (179 mmol) de 3,3-dimetil-1-(2-nitrofenil)butan-2-ol en 400 ml de tolueno se les añadieron a temperatura ambiente 23,44 g (197 mmol) de cloruro de tionilo y se calentaron a reflujo durante 2 h. Tras lavado con 100 ml de solución saturada de bicarbonato sódico y destilación de la fase orgánica a 116°C/12 hPa se obtuvieron 20 g (48% d.t.) de 1-[(1E)-3,3-dimetilbut-1-en-1-il]-2-nitrobenceno.

RMN de ^1H (CDCl_3): 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

- 40 3 g (13,4 mmol) de 3,3-dimetil-1-(2-nitrofenil)butan-2-ol se agitaron en 50 ml de THF con 2,06 g de ácido sulfúrico del 65 por ciento y 0,214 g de paladio/carbón (al 10%) a 90°C bajo 1,0 MPa de presión de hidrógeno durante 16 horas. A continuación la disolución se filtró con succión a través de Cellite y el filtrado se evaporó en rotavapor. Tras disolver en acetato de etilo, lavar con solución saturada de bicarbonato sódico, separar y evaporar la fase orgánica a vacío se obtuvieron 2,2 g (75% d.t.) de un sólido. Pureza (CG/EM): 88%.

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

2-(3,3-Dimetilbutil)anilina

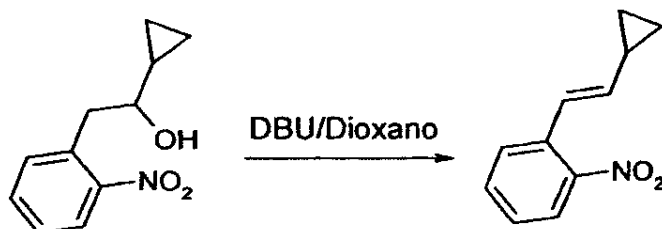
5 1 g (4,87 mmol) de 1-[3,3-dimetilbut-1-en-1-il]-2-nitrobenceno se agitó en 20 ml de metanol con 0,26 g de paladio/carbón (al 10%) a 40°C bajo 6,0 MPa de presión de hidrógeno durante 24 horas. A continuación la disolución se filtró con succión a través de Cellite y el filtrado se evaporó en rotavapor. Se obtuvieron 0,8 g (58% d.t.) de un aceite. Pureza (CG/EM): 63%.

RMN de ^1H (CDCl_3): 0,99 (s, 9H), 1,5 (m, 2H), 2,45 (m, 2H), 3,6 (s ancho, 2H), 6,67 (d, 1H), 6,68 (t, 1H), 7,01-7,05 (m, 2H).

1-[2-Ciclopropilvinil]-2-nitrobenceno

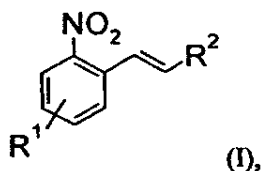
10 A 1 g (4,25 mmol, pureza 96%) de 1-(2-cloro-2-ciclopropiletil)-2-nitrobenceno en 20 ml de dioxano se le añadieron 0,65 g (4,25 mmol) de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno y se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. A continuación se evaporó el disolvente a vacío y el residuo se mezcló con acetato de etilo y agua. Tras separar las fases orgánicas y evaporar el disolvente se obtuvieron 0,7 g (79% d.t.) de 1-[2-ciclopropilvinil]-2-nitrobenceno.

15 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): 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).



REIVINDICACIONES

1. Alquenilnitrobencenos de la fórmula (I)

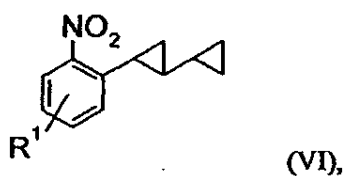


en la que

R^1 representa halógeno, $-CR'(CF_3)_2$ y R' se selecciona de H, F u O-alquilo C_{1-4} y

R^2 representa t-butilo o ciclopropilo.

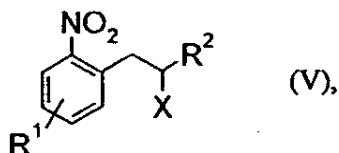
10 2. Alquenilnitrobencenos de la fórmula (VI)



15 en la que

R^1 representa halógeno, $-CR'(CF_3)_2$ y R' se selecciona de H, F u O-alquilo C_{1-4} .

3. Alquenilnitrobencenos de la fórmula (V)



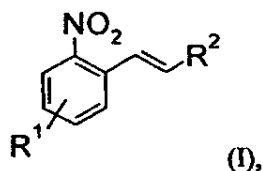
en la que

R^1 representa hidrógeno, halógeno, $-CR'(CF_3)_2$ y R' se selecciona de H, F u O-alquilo C_{1-4} ,

X representa un átomo de halógeno o un grupo saliente y

25 R^2 representa ciclopropilo o t-butilo.

4. Procedimiento para la preparación de alquenilnitrobencenos de la fórmula (I)



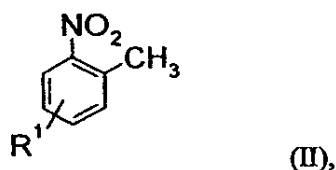
en la que

R^1 representa hidrógeno, halógeno, $-CR'(CF_3)_2$, y R' se selecciona de H, F u O-alquilo C_{1-4} y

R^2 representa ciclopropilo o t-butilo,

que comprende los pasos de

i) hacer reaccionar 2-nitrotoluenos de la fórmula (II),



en la que

R^1 tiene el significado indicado anteriormente, con aldehídos de la fórmula (III),

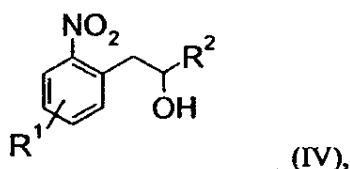


en la que

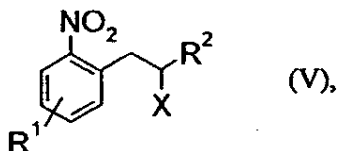
R^2 tiene el significado indicado anteriormente,

en presencia de una base para obtener hidroxialquilnitrobencenos de la fórmula (IV);

(ii) hacer reaccionar los hidroxialquilnitrobencenos de la fórmula (IV) obtenidos en el paso (i),



en la que R^1 y R^2 tienen los significados indicados anteriormente, para obtener halogenoalquilnitrobencenos de la fórmula (V),



en la que R^1 y R^2 tienen los significados indicados anteriormente y X es un átomo de halógeno o un grupo saliente,

y

(iii) eliminación subsiguiente de los halogenoalquilnitrobencenos de la fórmula (V) para obtener alquenilnitrobencenos de la fórmula (I)

o

(iv) eliminación directa de los hidroxialquilnitrobencenos de la fórmula (IV) para obtener alquenilnitrobencenos de la fórmula (I).

5. Procedimiento conforme a la reivindicación 4, caracterizado porque la eliminación de los halogenoalquilnitrobencenos de la fórmula (V) conforme al paso (iii) se realiza catalizada por bases o térmicamente.

6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque la eliminación directa de los hidroxialquilnitrobencenos de la fórmula (IV) conforme al paso (iv) se realiza catalizada por bases o térmicamente.

7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque antes de la eliminación conforme a los pasos (iii) o (iv) en primer lugar el grupo nitro de los hidroxialquilnitrobencenos se reduce a amina.